

**Thermolyse von carbo- und heterocyclischen
Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-Verbindungen**

Mechanistische Aspekte — Präparative Anwendungen

**“Vinyloges Sesquifulvalen”
Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenylkation**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i.Br.

vorgelegt von
Horst Bingmann
aus Ludwigsburg

1978

**Thermolyse von carbo- und heterocyclischen
Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-Verbindungen**

Mechanistische Aspekte – Präparative Anwendungen

“Vinyloges Sesquifulvalen“

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenylkation

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i.Br.



vorgelegt von

Horst Bingmann

aus Ludwigsburg

1978

Dekan:	Prof. Dr. H. Rimpler
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. H. Prinzbach
Referent:	Prof. Dr. H. Prinzbach
Korreferent:	Prof. Dr. K. Friedrich

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

21. Dezember 1978



Meinem Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. *Prinzbach*

danke ich sehr herzlich für sein mit zahlreichen Anregungen verbundenes stetes Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. *Fritz* von der Ciba-Geigy AG, Basel, Herrn Prof. Dr. H. *Volz* von der Universität Karlsruhe und Herrn Dr. D. *Hunkler* danke ich für die Kernresonanzspektren und ihre Diskussionsbeiträge zur Lösung spektroskopischer Probleme.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. L. *Knothe* für die Durchsicht des Manuskripts sowie allen Kollegen, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0042

Teile dieser Arbeit erschienen in folgenden Veröffentlichungen ^{*)}:

H. Prinzbach und H. Babsch, *Angew. Chem.* **87**, 772 (1975);

H. Babsch, H. Fritz und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4677;

H. Prinzbach, H. Babsch und H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2129;

H. Prinzbach, H. Babsch, H. Fritz und P. Hug, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1355;

L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 709;

H. Prinzbach, K.-H. Lehr, H. Babsch und H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4199;

H. Babsch und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 645;

H. Prinzbach, H. Babsch und D. Hunkler, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 649;

H. Volz, J.-H. Shin, H. Prinzbach, H. Babsch und M. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1247;

H. Prinzbach und H. Babsch, *J. Heterocycl. Chem.*, im Druck.

^{*)} *H. Babsch jetzt H. Bingmann.*

Meiner Frau Felicitas

Meiner Mutter

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung und Problemstellung	1
I. Teil. Tetracyclo[3.2.0.0 ^{2,7} .0 ^{4,6}]heptan - Tricyclo-	
[4.1.0.0 ^{2,7}]hepten - Umlagerung	6
1. Cyanmethylenquadricyclane	9
1.1. Einleitung	9
1.2. Darstellung der Cyanmethylenquadricyclane 28	11
1.3. Thermolyse der Cyanmethylenquadricyclane	13
1.3.1. Thermolyseversuche	13
1.3.2. Mechanistische Untersuchungen	17
1.3.3. Diskussion der Tetracycloheptan-Tricyclo-	
hepten-Umlagerung	20
1.4. Cyanmethylenbornadiene 27	22
1.4.1. Darstellung	22
1.4.2. Thermolyseversuche	25
1.5. Photochemische Isomerisierungsversuche	26
1.5.1. Photolyse der Cyanmethylenbornadiene	26
1.5.2. Photolyse der Cyanmethylenquadricyclane	27
1.5.3. Diskussion der Mechanismen	29
1.5.4. Photolyse der Tricyclen 40a,b und Bicyclen	
41a,b	29
1.6. Reaktionen des Dicyanmethylen-tricyclo-	
[4.1.0.0 ^{2,7}]heptens	30
1.6.1. Reaktion mit Diazomethan	31
1.6.2. Epoxidierungsversuche von 40a	34
1.7. Zusammenfassung	35
2. Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-4-en-3-on	36
2.1. Einleitung	36
2.2. Darstellung von Tricycloheptenon	37
2.2.1. Versuche zum Abbau der Dicyanmethylengruppe	
in 40a	37
2.2.2. Thermolyse von Quadricyclanon	38
2.2.3. Mechanistische Untersuchungen	43

2.3.	Valenzisomerisierungen des Tricycloheptenons	47
2.4.	Umsetzungen mit 83	49
2.4.1.	Tricycloheptenol	49
2.4.2.	Das Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptenyl-Kation	53
2.4.3.	Tetracyclo[5.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]octan-6-on	61
2.4.4.	Versuche zur Darstellung von Octabisvalen und Octavalen	66
2.5.	Anmerkungen	72
3.	Thermolyse von Methylenquadricyclan und Biquadricyclanyliden	77
3.1.	Einleitung	77
3.2.	Thermolyse von Methylenquadricyclan	77
3.3.	Thermolyse von Biquadricyclanylidenen	78
3.4.	Thermolyse von Biquadricyclanyliden in Gegenwart von Dienophilen	80
3.5.	Anmerkungen	84
4.	¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Methylenbornadienderivaten	86
4.1.	Einleitung	86
4.2.	Auswahl der Verbindungen	88
4.3.	Diskussion der Ergebnisse	89
4.4.	Zusammenfassung	101
5.	Experimenteller Teil	103
6.	Literaturverzeichnis	159
II. Teil.	Das vinyloge Sesquifulvalen	175
1.	Synthese des vinylogen Sesquifulvalens	176
1.1.	Einleitung	176
1.2.	Synthese des Sesquifulvalens 3b	178
1.3.	Darstellung von Formylmethylenetricyclohepten 14	181
1.3.1.	Darstellung des Formylmethylenquadricyclans 13	181
1.3.2.	Thermolyse von Formylmethylenquadricyclan 13	183
1.3.3.	Vinylogisierung von Tricycloheptenon 11	187

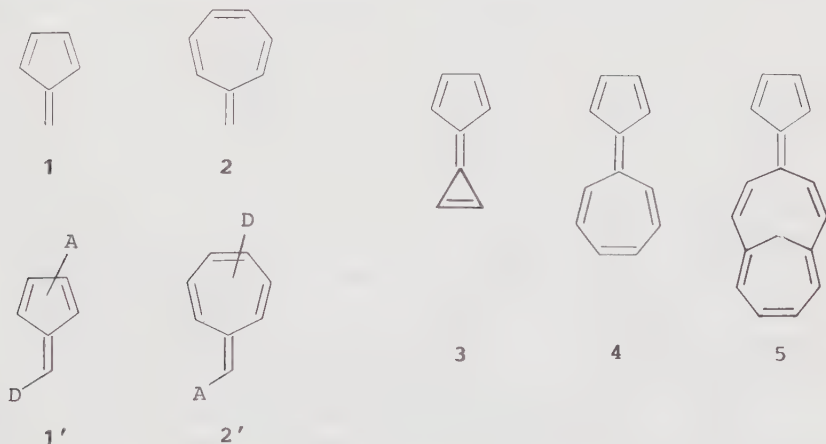
1.4.	Darstellung der Fulvene 15 und Isomerisierung zum vinylogen Sesquifulvalen 1b	188
1.5.	Weitere Syntheseversuche	190
1.5.1.	Photolyse der Fulvene 18 und 33	190
1.5.2.	Kondensation von 16 mit Cyclopentadien	194
1.6.	Eigenschaften und Struktur des vinylogen Sesquifulvalens	195
1.7.	Anmerkungen zur Synthese des vinylogen Sesquifulvalens	202
2.	Vierzehnelektronen-Elektrocyclisierung des vinylogen Sesquifulvalens	203
2.1.	Einleitung	203
2.2.	Thermolyse des vinylogen Sesquifulvalens	204
2.3.	Cycloadditionen an das vinyloge Sesquifulvalen und sein Primärcyclisierungsprodukt	209
2.3.1.	Reaktion mit Tetracyanethylen	211
2.3.2.	Thermolyse von 1b in Gegenwart von Acetylen-dicarbonssäure-dimethylester	213
2.3.3.	Struktur und Reaktionen des Addukts 58	214
2.3.4.	Struktur und Reaktionen des Addukts 60 (und Isomere)	221
2.4.	Photolyse des vinylogen Sesquifulvalens	224
2.5.	Zusammenfassung der elektrocyclischen Reaktionen	224
3.	Versuche zur Darstellung des unsubstituierten Phenazulens	230
4.	Experimenteller Teil	235
5.	Literaturverzeichnis	267
III. Teil. Unsubstituierte Heteronorborendiene und Heteroquadricyclane		277
1.	Oxanorborendien und Oxaquadricyclan	278
1.1.	Einleitung	278
1.2.	Darstellung von Oxanorborendien	280

1.3.	Darstellung von Oxaquadricyclan	283
1.4.	Anmerkungen	285
2.	Azanorbornadien und Azaquadricyclan	287
2.1.	Einleitung	287
2.2.	Das C-unsubstituierte Azanorbornadien	288
2.2.1.	Alternativwege über das Epoxid und das Diol	292
2.2.2.	Alternativwege über die Dichloride	297
2.2.3.	Alternativweg über die Tetracarbonsäure	300
2.3.	Darstellung von <i>N</i> -Tosylquadricyclan	304
2.4.	Versuche zur Darstellung der freien Basen 10 und 13	305
2.5.	Zusammenfassung	308
3.	Reaktionen der Heteronorbornadiene	309
3.1.	Thermolyse des Heteronorbornadiene	309
3.2.	Reaktionen mit Dienophilen	311
3.3.	Reaktionen mit Persäuren und Aziden	314
3.3.1.	Reaktionen des Oxanorbornadiens	315
3.3.2.	Reaktionen des Azanorbornadiens 27a	318
3.4.	Zusammenfassung	321
4.	Reaktionen der Heteroquadricyclane	323
4.1.	Thermische Isomerisierung der Heteroquadri- cyclane	324
4.2.	Mechanismus der "[3 σ →3 π]"-Isomerisierung der Heteroquadricyclane	325
4.3.	Thermolyse in Gegenwart von Acetylendicar- bonsäure-dimethylester	329
4.4.	Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen	332
4.5.	Zusammenfassung	334
5.	Direkter Nachweis eines 1 <i>H</i> -Azepin-Benzol- imin-Gleichgewichts	338
5.1.	Einleitung	338
5.2.	Darstellung der Azepin-Benzolimin-Systeme 190a ⇌ 191a und 190b ⇌ 191b	340

5.3.	NMR-spektroskopische Untersuchung des Aze- pin-Benzolimin-Systems 190a ⇌ 191a	342
5.4.	NMR-spektroskopische Untersuchung des Aze- pin-Benzolimin-Systems 190b ⇌ 191b	347
5.5.	Zusammenfassung und Diskussion	352
6.	Experimenteller Teil	356
7.	Literaturverzeichnis	408
Zusammenfassung		424

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In Anwendung auf nicht-alternierende, gekreuzt-konjugierte π -Systeme vom Typ des Fulvens **1** und Heptafulvens **2** führten die ersten grob vereinfachenden theoretischen Modellrechnungen zu quantitativ unbefriedigenden Ergebnissen ¹⁾. Daß mit neueren theoretischen Verfahren ²⁾ sehr viel bessere Resultate erzielt und vor allem recht zuverlässige Extrapolationen möglich werden, ist ganz wesentlich dem kontinuierlichen Abgleich mit begleitenden experimentellen Arbeiten zu verdanken. Speziell zur Frage der π -Elektronenkonfiguration in den fulvenoiden Molekülen, ihrer Polarisierbarkeit und chemischen Reaktivität haben gezielte strukturelle Manipulationen (Donor-, Akzeptorsubstitution; **1'** ³⁾, **2'** ⁴⁾) und Kombinationen (z.B. fulvalenoide Gerüste **3-5** ⁵⁾) neue und eventuell korrigierende Erkenntnisse vermittelt.



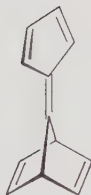
Eine jüngere Fortentwicklung dieser theoretischen und experimentellen Studien betrifft den "fulvenoiden" Charakter des bicyclischen Triens **6** ⁶⁾ bzw. den "fulvalenoiden" Charakter der kombinierten Gerüste z.B. **7-9** ⁷⁾; diese durch die Stichworte "Homokonjugation" und "Homoaromatizität" ⁸⁾ umrissene Problematik wurde vor allem durch die mit der ¹³C-NMR- und der PE-Spektroskopie eröffneten analytischen Möglichkeiten aktualisiert. Erstes Ziel



6



7

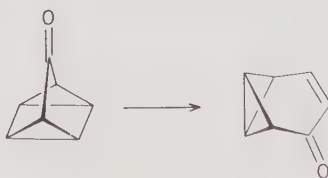


8



9

dieser Arbeit war es dann auch, durch Synthese geeignet substituierter Derivate einen direkten Vergleich zwischen den homokonjugierten und den gekreuzt-konjugierten Analogen, wie z.B. zwischen **2**⁹⁾ und **6**⁸⁾ oder **4**^{9b,10)} und **8**¹¹⁾ zu ermöglichen. Die damit verbundenen experimentellen Untersuchungen erbrachten als überraschenden Befund die Isomerisierung des Quadricyclanons **10**



10

11

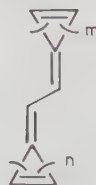
zum tricyclischen Keton **11**, welche die Thematik dieser Arbeit in der Folge stark beeinflusste und auf eine sehr mit der Chemie der gekreuzt-konjugierten Polyene **3** - **5** verknüpfte präparative Orientierung zurückführte: Für die angular anellierte π -Systeme **12**, topologisch mit den cyclisch-gekreuzt-konjugierten Polyenen **13** (u.a. **3**, **4**, **5**) durch α,ω -Addition einer Ethyleneinheit verknüpft, sind zwar recht umfangreiche theoretische Arbeiten bekannt¹²⁾,



12



13



14

die trotz der enormen Aktivitäten im Bereich der Hückel- und anti-Hückel-Moleküle nur vereinzelt Versuche zur Synthese dieser Verbindungsklasse brachten nur Teilerfolge ¹³⁾, sicherlich nicht zuletzt deshalb, weil für die Grundgerüste keine Syntheseverfahren zur Anwendung kamen, welche in der letzten Stufe den speziellen Eigenschaften der Endprodukte hätten gerecht werden können. Als Zugang zu den Dihydro-Gerüsten als potentiellen Vorstufen der "σ-überbrückten Annulene" **12** wurde die α,ω-Elektrocyclisierung der vinylogenen Fulvalene **14** (m,n = 2,3...) verfolgt und an einem Beispiel (**14** (m = n = 2)) auch bereits verwirklicht ¹⁴⁾. Die oben angesprochene thermische Tetracycloheptan-Tricyclohepten-Isoomerisierung (**10** → **11**) hat die Voraussetzung für eine Synthese des nächst höheren Vinylogen (**14** (m = 2, n = 3)) geschaffen. Neben der präparativen Zielsetzung kam diesem Glied in der Reihe der "Fulvadiene" **14** insofern besondere Bedeutung zu, als der nach "Orbital-Symmetrie"-Betrachtung ¹⁵⁾ energiegünstigere (erlaubte) Modus der Elektrocyclisierung sterisch der ungünstigere sein sollte.

Der mit dem Verlauf der Thermoisomerisierung von **10** angesprochene Einfluß der Substitution in 3-Position des Quadricyclan-Gerüsts auf Richtung bzw. Leichtigkeit der thermischen Umwandlung ist Gegenstand des dritten Teils. Präparativ brauchbare Synthesen für die **10**-analogen, noch unbekannten 7-Oxa- bzw. 7-Aza-Grundgerüste sollten entwickelt werden, nachdem die bisherigen Methoden lediglich für mehr oder weniger akzeptorsubstituierte Derivate brauchbar waren ^{16,17)}. Deshalb fehlten bisher auch verlässliche Informationen darüber, ob die an Derivaten realisierte Umwandlung in die zugehörigen Oxepin-Benzoloxid- ¹⁶⁾ bzw. Azepin-Benzolimin-Isomeren ¹⁷⁾ substituentenbedingt bzw. für diese Heteroquadricyclane allgemeingültig ist. Darüber hinaus bestand an den Grundgerüsten erhebliches Interesse als "Synthons", nicht zuletzt im Zusammenhang mit der Chemie der Oxa- bzw. Aza-Tris-σ-homobenzole ¹⁸⁾.

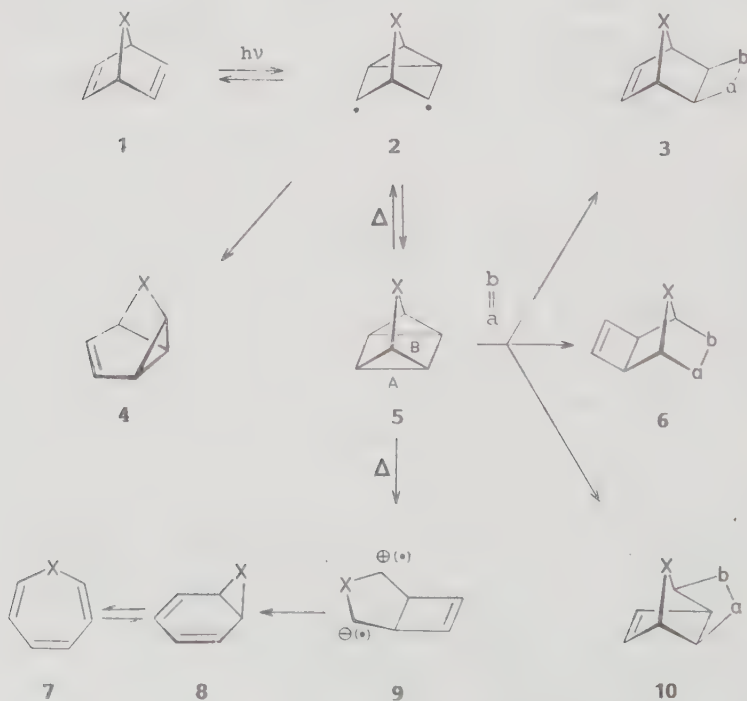
Literatur

- 1) R. Zahradník, *Angew. Chem.* **77**, 1097 (1965) und dort zit. Lit.
- 2) a) D.H. Lo und M.A. Whitehead, *Tetrahedron* **25**, 2615 (1969);
b) M.J.S. Dewar und N. Trinajstić, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **35**, 3483 (1970);
c) D.H. Lo und M.A. Whitehead, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 480;
d) T. Nakajima, *Pure Appl. Chem.* **28**, 219 (1971);
e) Z. Yoshida und T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 316 (1972).
- 3) a) K. Hafner, K.H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K.H. Vöpel, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963);
b) K. Hafner, H.E.A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, *Chem. Ber.* **97**, 2066 (1964);
c) K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 39 (1964).
d) L.C. Dunn und K.M. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3411.
- 4) a) M. Oda und Y. Kitahara, *Chem. Ind. (London)* **1969**, 920;
b) M. Oda und Y. Kitahara, *Chem. Commun.* **1969**, 352;
c) M. Oda und Y. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 296 (1971).
- 5) Übersicht: H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **28**, 281 (1971).
- 6) a) R.W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 533 (1972);
b) L.A. Paquette und M.J. Broadhurst, *J. Org. Chem.* **38**, 1893 (1973);
c) R. W. Hoffmann und H. Kurz, *Chem. Ber.* **108**, 119 (1975).
- 7) L. Knothe und H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687.
- 8) a) S. Winstein, *Q. Rev., Chem. Soc.* **23** 141 (1969);
b) L.A. Paquette, *Angew. Chem.* **90**, 114 (1978).
- 9) a) W.v.E. Doering und D.H. Wiley, *Tetrahedron* **11**, 183 (1960);
b) W.K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1099 (1975).
- 10) H. Prinzbach und W. Rossow, *Angew. Chem.* **73**, 543 (1961).
- 11) H. Babsch, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1973.
- 12) a) R. Zahradník, J. Michl und J. Kopecký, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **29**, 1932 (1964);
b) G. Binsch und E. Heilbronner, *Tetrahedron* **24**, 1215 (1968);
c) A.J. Jones, *Pure Appl. Chem.* **18**, 253 (1968);

- d) *B.A. Hess Jr. und L. Schaad*, J. Org. Chem. **36**, 3418 (1971);
 - e) *T.N. Nakajima*, Fortschr. Chem. Forsch. **52**, 1 (1972);
 - f) *M. Randić*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 444 (1977).
- 13) a) *B.J. Bertelli*, Privatmitteilung, 1973;
b) *H. Prinzbach und H.-W. Schneider*, Angew. Chem. **85**, 1112 (1973).
- 14) *H. Sauter, B. Gallenkamp und H. Prinzbach*, Chem. Ber. **110**, 1382 (1977).
- 15) a) *R.B. Woodward und R. Hoffmann*, Angew. Chem. **81**, 797 (1969);
b) *M.J.S. Dewar*, Angew. Chem. **83**, 859 (1971).
- 16) *W. Eberbach, M. Perroud-Arguëlles, H. Achenbach, E. Druckrey, und H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971).
- 17) *H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert*, Chem. Ber. **106**, 3824 (1973).
- 18) a) *E. Vogel, H.-J. Altenbach und C.-D. Sommerfeld*, Angew. Chem. **84**, 986 (1972);
b) *R. Schwesinger und H. Prinzbach*, Angew. Chem. **84**, 990 (1972);
c) *R. Schwesinger und H. Prinzbach*, Angew. Chem. **85**, 1107 (1973).

1. TEIL. TETRACYCLO[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]HEPTAN - TRICYCLO - [4.1.0.0^{2,7}]HEPTEN - UMLAGERUNG

Das hochgespannte, sehr energiereiche ¹⁾ tetracyclische Gerüst **5** ist eines der interessantesten polycyclischen Systeme. Es ist in großer Variation bezüglich X und seiner Substituenten durch Be-
lichtung der Bicyclen **1** gut zugänglich ²⁻¹¹⁾ und eröffnet über
photochemische, katalytische und insbesondere thermische Isomeri-
sierungen sowie über diverse Additionsreaktionen Zugang zu einer
Vielzahl häufig anderweitig schwer erhältlicher Produkte (z.B.
3 ^{3,6,12)}, **4** ^{3,6)}, **6** ¹³⁾, **7/8** ^{6,10,11)} und **10** ^{3,6)}). Mit seinem
unterschiedlichen Stabilisierungsverhalten waren auch prinzipielle
mechanistische Fragen verknüpft.

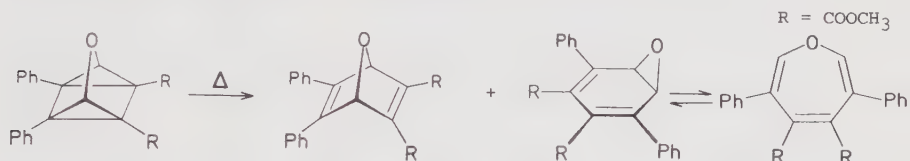


	a	b	c	d	e	f
X	O	NR	CRR'	C=O	C=CR''R'''	C=C(CN) ₂

(R'', R''' ≠ CN)

Bisher war im wesentlichen folgendes bekannt:

Für die Oxa- und Azaquadricyclane **5a**^{9,10)} und **5b**¹¹⁾ wurde durch zahlreiche substituierte Beispiele nachgewiesen, daß die thermische Retro-[4+2]-Addition über ylidartige Zwischenprodukte **9** zum Oxepin-Benzoloxid-System **7a** $\rightleftharpoons$ **8a**¹⁰⁾ und zu 1H-Azepinen **7b**¹¹⁾ der mit Abstand günstigste Stabilisierungsweg ist. Nur bei extremer Schwächung der A-Bindung kann die Spaltung über das diradikalische Zwischenprodukt **2** konkurrieren^{10g)}:



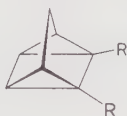
Daß dieses Verhalten auch für die Grundsysteme gilt, wird in Teil IIII ausgeführt.

Umgekehrt sind in den Carbocyclen **5c** die A-Bindungen die labilsten; für das Grundgerüst wie auch zahlreiche Derivate (z.B. **11-18**) konnte gezeigt werden, daß die unterschiedlichen Substituenten praktisch nur die Kinetik, nicht aber die Richtung der Thermolyse (**5** $\rightarrow$ **2** $\rightarrow$ **1**) beeinflussen:



11

$t_{1/2}$ (150 °C)
ca. 680 min 1b)



12

$t_{1/2}$ (150 °C)
ca. 64 min 1b)



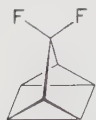
13

$t_{1/2}$ (150 °C)
ca. 390 min 14)



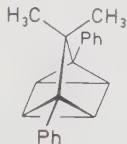
14

$t_{1/2}$ (150 °C)
ca. 5 min



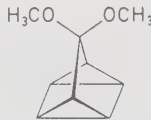
15

Isom.-Temp.
ca. 360 °C 15)



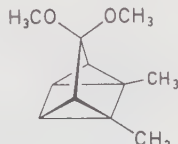
16

Isom.-Temp.
ca. 175 °C 18)



17

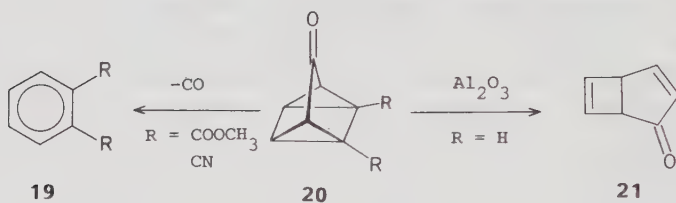
Isom.-Temp.
ca. 82 °C 16)



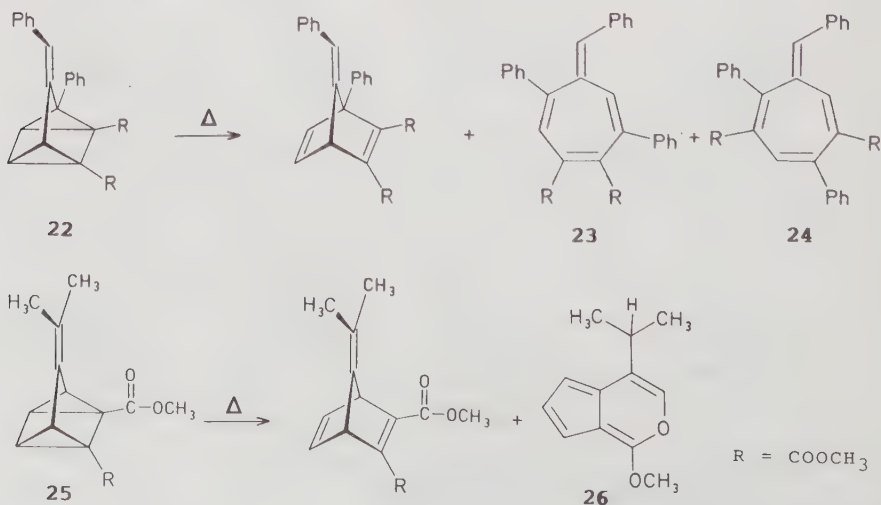
18

Isom.-Temp.
ca. 0 °C 17)

Vergleichsweise wenig war von den 3-Oxo-Verbindungen **5d** (Quadricyclanon-Derivaten) bekannt. Das Grundgerüst **20** ($R=H$)^{16a,b,19)} isomerisiert über Aluminiumoxid zu **21**^{19b)} und die Ester-^{5c)} und Cyanderivate **20**^{12e)} ($R=COOCH_3$, CN) liefern unter Kohlenmonoxid-Eliminierung die Benzolderivate **19** ($R = COOCH_3$, CN).



Die Einführung der exocyclischen Doppelbindung in 3-Position (**5e**)^{4,5)} führt zu einer Komplizierung des Geschehens. Die ursprünglich damit verknüpfte Erwartung, die Isomerisierung selektiv zu den Heptafulvenen **7e** lenken zu können, hat sich nicht bestätigt. Die thermischen Reaktionen sind in der Regel komplex; als zumeist relativ geringe monomere Anteile der Thermolysegemische lassen sich die Bicyclen **1e** isolieren, nur bei **22**^{3,6)} und **25**²⁰⁾ konnten auch davon abweichende Produkte (**23** und **24** bzw. **26**) nachgewiesen werden.



Die dicyanmethylen-substituierten Quadricyclane **5f** allerdings zerfallen in bisher unübersehbarer Weise, wobei weder die Norbornadiene **1f** noch die Heptafulvene **7f**, sondern ausschließlich Polymere entstehen^{5c,7)}. Auf Grund dieser Beobachtungen und auch im Zusammenhang mit ¹³C- und ¹H-NMR-Studien von Heptafulvenen und Methylenbornadienen - hier sind die in 8-Position elektronenakzeptorsubstituierten, sonst aber substituentenfreien Methylenbornadiene **27** (R^1, R^2 = Elektronenakzeptoren) wichtige Schlüsselverbindungen - wurde zuerst das Thermolyseverhalten der entsprechenden Tetracyclen **28** (R^1, R^2 =CN, COOCH₃) in Angriff genommen und anschließend, auf elektronendonorsubstituierte Derivate **28** (R^1, R^2 =H, Alkyl, OCH₃) ausgedehnt. Eine Klärung grundlegender theoretischer und mechanistischer Fragen sollte dadurch möglich werden.



27



28

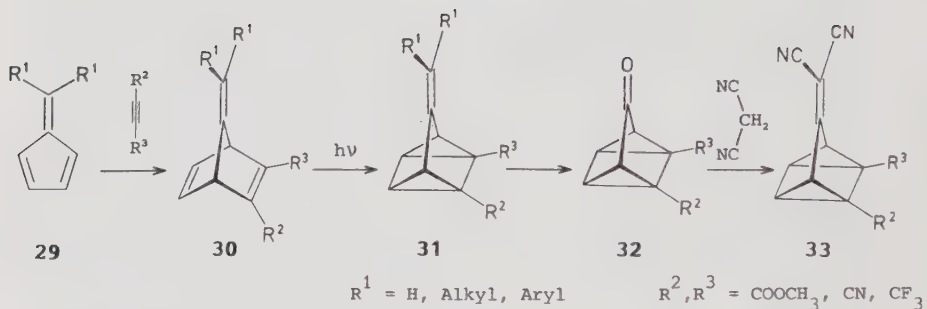
R^1, R^2 = H, Elektronenakzeptoren, Elektronendonatoren

1. Cyanmethylenquadricyclane

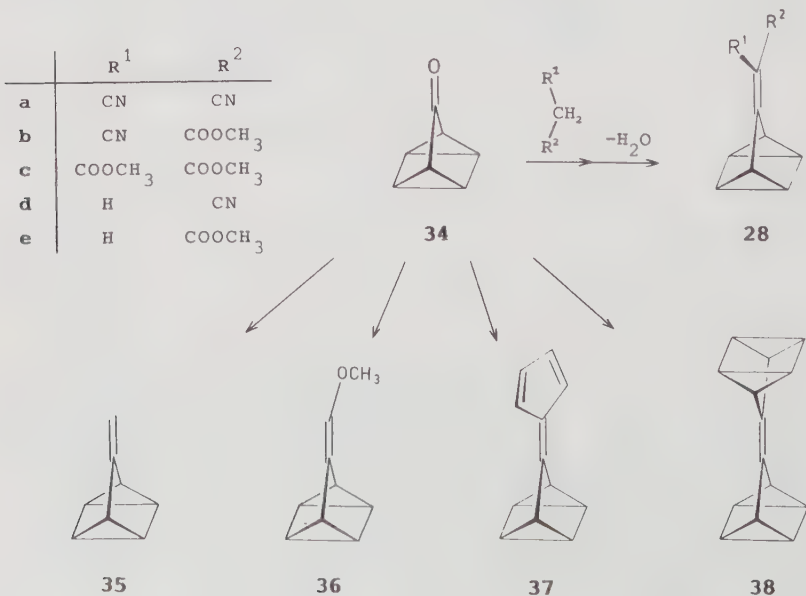
1.1. Einleitung

Der von *J. Rivier* ausgearbeitete, durch **29**→**30**→**31**→**32**→**33** gekennzeichnete Weg zu 8,8-disubstituierten Methylenquadricyclanen war von seiner Anlage her auf 1,5-Ester-, Cyan und Trifluormethyl-Derivate (in der *Diels-Alder*-Stufe **29**→**30** durch das Dienophil eingeführt) beschränkt^{5c)}.

Im Tetracyclus unsubstituierte Methylenquadricyclane, wie z.B.



Methylenquadricyclan 35²¹⁾, 8-Methoxymethylenquadricyclan 36²²⁾, Cyclopentadienylidenquadricyclan 37^{12d)} und Biquadricyclanyliden 38²³⁾ waren jedoch nach verschiedenen Methoden aus dem heute gut zugänglichen Quadricyclanon 34^{16a,b,19)} erhalten worden. Die an C-8 cyan- bzw. estersubstituierten Derivate 28 sollten analog 32→33 durch *Knoevenagel*-Kondensation²⁴⁾ darstellbar sein.



1.2. Darstellung der Cyanmethylenquadricyclane 28

Die Kondensation von **34** mit gleichen Teilen Malodinitril liefert in Methanol bei 0 °C (katalytische Mengen Triethylamin) das 8,8-Dicyanmethylenquadricyclan **28a** in 87% Ausbeute. Die Darstellung der Cyan-Ester-Verbindung **28b** (isoliert in 66% Ausbeute) erfordert den Einsatz eines zehnfachen Überschusses an Cyanessigester sowie Ammoniumacetat als Katalysator. Dabei muß das entstehende Wasser der Reaktionsmischung laufend durch Molekularsieb²⁵⁾ entzogen werden. Bei der Reaktion von **34** mit Malonsäure-dimethylester erhält man mit speziellen *Knoevenagel*-Katalysatoren^{24,26)} (z.B. Kaliumhydroxid, Pyridin, Piperidin, Triethanolamin, Ionenaustauscher^{26a)}, Zinn(II)chlorid, Zinn(II)-chlorid·(Anilin)₂, Molekularsieb, Cäsiumfluorid^{26b)}) keine 8,8-Dicarbomethoxy-Verbindung **28c**, sondern unumgesetztes **34** oder komplex zusammengesetzte Produktgemische. Die geringe Reaktivität der Methylenkomponente, die Empfindlichkeit des tetracyclischen Gerüsts gegenüber Säuren, Pyridin^{*)} und Piperidin und eventuelle intramolekulare Konkurrenz bzw. langsame Eliminierung sind mögliche Gründe.

Versuche, durch Verseifen der Ester- bzw. Cyangruppen in **28b** bzw. **28a** und anschließende partielle Decarboxylierung weitere Derivate (wie z.B. 8-Cyan- oder 8-Carbomethoxymethylenquadricyclan **28d** oder **28e** darzustellen) blieben erfolglos.

28a (Schmp. 97 °C) und **28b** (Schmp. 82 °C) sind farblose, luft- und lichtempfindliche, thermisch instabile Substanzen; sie lassen sich bei Raumtemperatur einige Tage, bei -30 °C mehrere Monate unzersetzt aufbewahren. Neben den Elementaranalysen, den IR-Spektren und den UV-Spektren (Absorptionsmaxima bei 250 nm bzw. 248 nm) sind die ¹H-NMR-Spektren mit der Ähnlichkeit ihrer Signale mit denjenigen von **34**^{19a)} sowie der paramagnetischen Verschiebung (0.9 ppm) von 2-H gegenüber 4-H bei **28b** (und 2-, 4-H bei **28a**) strukturbeweisend. Die in den ¹³C-NMR-Spektren

*) Vergl. auch Fußnote 11 in Lit. 5c).

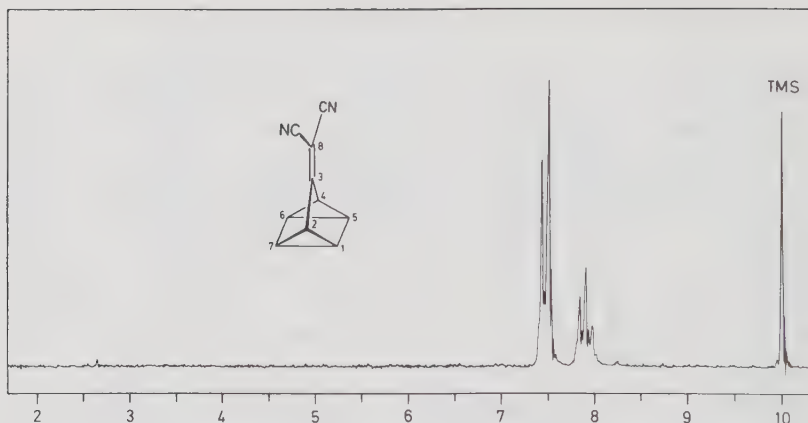


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) von **28a**

$\tau = 7.35\text{--}7.6$ (m, 1-, 5-, 6-, 7-H), $7.8\text{--}8.0$ (m, 2-, 4-H).

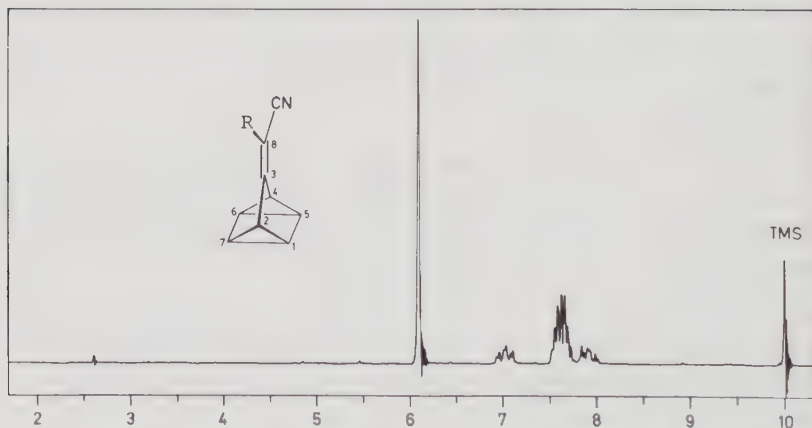


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) von **28b** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

$\tau = 6.09$ (s, CH_3), $6.9\text{--}7.15$ (m, 2-H), $7.5\text{--}7.75$ (m, 1-, 5-, 6-, 7-H), $7.8\text{--}8.05$ (m, 4-H).

bemerkenswerte chemische Verschiebung von C-3, C-8 wird ausführlich in gesondertem Rahmen erörtert (Kapitel 4).

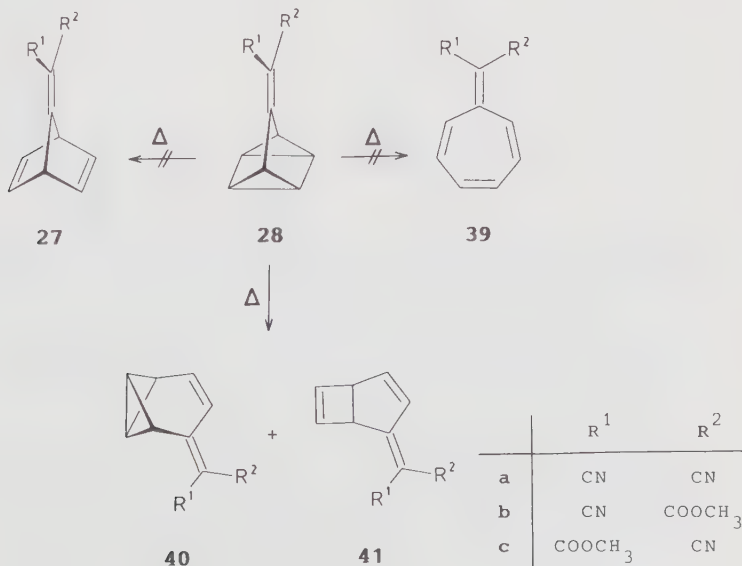
Mit **28a** und **28b** stehen zwei an C-8 geeignet substituierte Methylenquadricyclane für Pyrolyseversuche zur Verfügung.

1.3. Thermolyse der Cyanmethylenquadracyclane

1.3.1. Thermolyseversuche

Die ersten Beobachtungen von *J. Rivier*^{5c,7)} bei der Thermolyse der estersubstituierten 8,8-Dicyanmethylenquadracyclane **33** konnten bestätigt werden. Bei thermischer Belastung (50-150 °C) des Monoesters **33** ($R^2=H$, $R^3=COOCH_3$) und des Diesters **33** ($R^2=R^3=COOCH_3$) in Benzol oder Acetonitril sind keine isomeren (^1H -NMR-Kontrolle), sondern ausschließlich höhermolekulare Produkte isolierbar.

Einheitlich dagegen verläuft die Thermolyse von **28a**. Erwärmt man eine ca. 0.3 M benzolische Lösung unter Licht- und Luftausschluß auf 80 °C, so ist nach 2 h kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Neben relativ geringem Polymeranteil (ca. 15%) entstehen zwei Produkte im Verhältnis 4:1, die sich chromatographisch (Kieselgel) trennen lassen. Dabei handelt es sich nicht um Dicyanmethylenbornadien **27a** bzw. Dicyanmethylenheptafulven **39a**, sondern um den isomeren Tricyclus **40a** (Hauptprodukt) und um den Bicyclus **41a**.



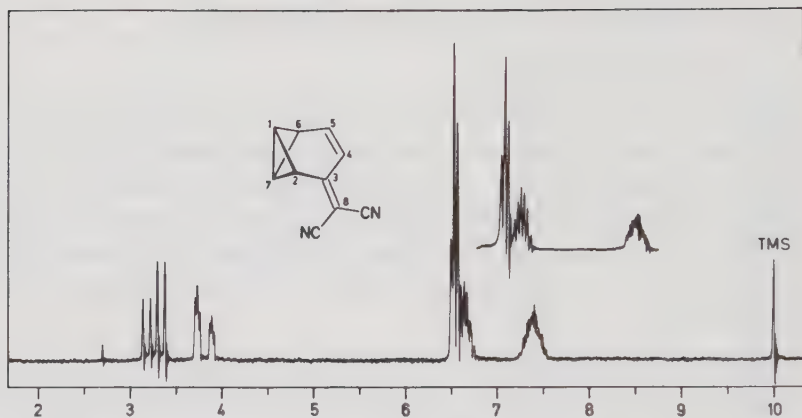


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, Ausschnitt 100 MHz, CDCl_3) von **40a**

$\tau = 3.25$ (dd, 5-H), 3.80 (ddd, 4-H), 6.55 (dd, 1-, 7-H), 6.65 (m, 2-H), 7.40 (m, 6-H);
 $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.5$, $J_{4,5} = 9.5$
 $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 5.0$ Hz.

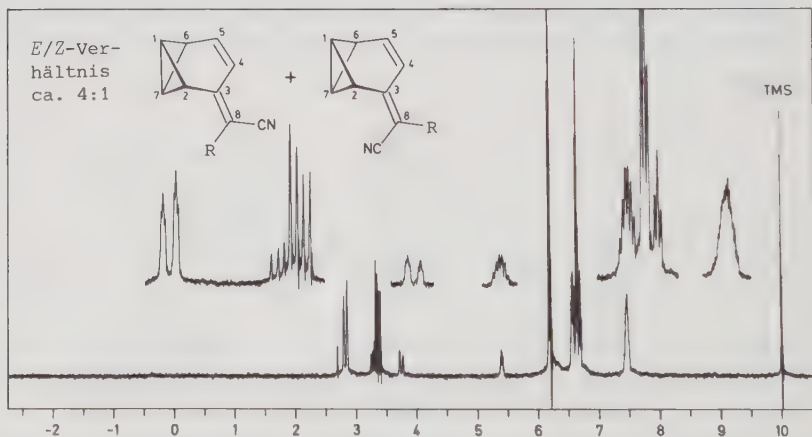


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **40b,c** (R = COOCH_3)

τ (**40b**) = 2.80 (ddd, 4-H), 3.34 (dd, 5-H), 6.18 (s, CH_3), 6.56 (m, 2-H), 6.63 (dd, 1-, 7-H), 7.46 (m, 6-H);
 $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.5$, $J_{4,5} = 9.5$,
 $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 5.0$ Hz.
 τ (**40c**) = 3.26 (dd, 5-H), 3.73 (ddd, 4-H), 5.38 (m, 2-H), 6.16 (s, CH_3),
 6.69 (dd, 1-, 7-H), 7.42 (m, 6-H);
 $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.5$, $J_{4,5} = 9.5$,
 $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 5.0$ Hz.

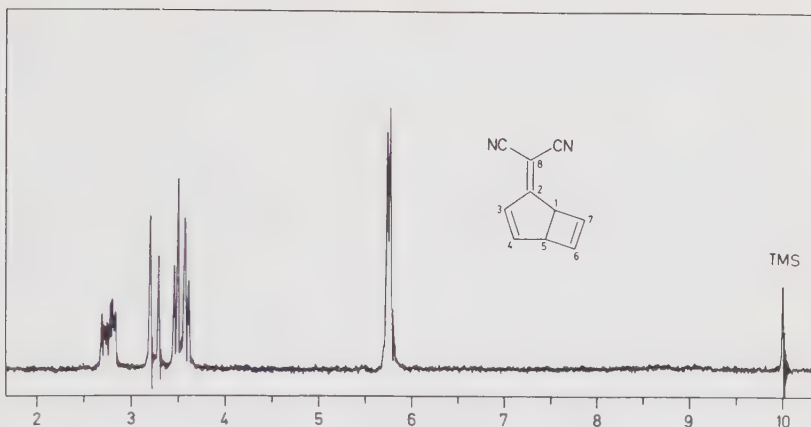


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) von **41a**

τ = 2.75 (ddd, 4-H), 3.24 (d, 3-H), 3.46 (d, 6-H (7-H)), 3.58 (d, 7-H (6-H)), 5.65-5.8 (m, 1-,5-H);
 $J_{1,4} = 1.0$, $J_{3,4} = 5.5$, $J_{4,5} = 2.5$; $J_{6,7} = 2.5$ Hz.

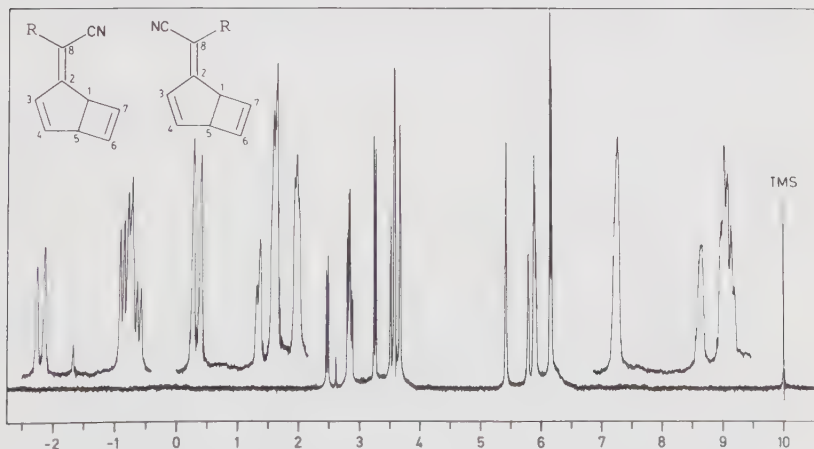


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **41b,c** (E/Z-Verhältnis ca. 2:3) (R = COOCH_3)

τ (**41b**) = 2.46 (d, 3-H), 2.85 (dd, 4-H), 3.50 (m, 6-H (7-H)), 3.56 (m, 7-H (6-H)), 5.77 (m, 1-H), 5.87 (m, 5-H), 6.16 (s, CH_3);
 $J_{3,4} = 5.5$, $J_{4,5} = 2.8$, $J_{6,7} = 2.2$ Hz.

τ (**41c**) = 2.82 (dd, 4-H), 3.24 (d, 3-H), 3.56 (m, 7-H (6-H)), 3.66 (m, 6-H (7-H)), 5.41 (m, 1-H), 5.87 (m, 5-H), 6.14 (s, CH_3);
 $J_{3,4} = 5.5$, $J_{4,5} = 2.8$, $J_{6,7} = 2.2$ Hz.

In analoger Weise erhält man bei der Thermolyse von **28b** in Benzol bei 80 °C neben 15% Polymeren **40b** (*E*), **40c** (*Z*) und **41b** (*E*), **41c** (*Z*) im Verhältnis 4:4:1:1. Die Trennung der Valenzisomeren gelingt durch Säulenchromatographie (Kieselgel); eine weitere Auftrennung in die jeweiligen *E*- und *Z*-Isomeren²⁷⁾ ist auch mit speziellen chromatographischen Techniken (Säulen-, Schicht-, Dünnschichtchromatographie, Kieselgel, Aluminiumoxid, Sephadex) nicht möglich. Allein durch verlustreiche fraktionierte Kristallisation aus Petrolether/Ether wurde eine, wenn auch präparativ nicht nutzbare, Anreicherung der Komponenten erreicht (s. ¹H-NMR-Spektrum, Abb. 4). Die Tricyclohepten-Verbindungen **40a** (Schmp. 130 °C) und **40b,c** (Schmp. 80-85 °C (1:1-Gemisch)) sind leicht kristallisierbare, schwach gelbe Verbindungen, die sich an der Luft und bei Lichteinwirkung schnell rot färben; im Dunkeln lassen sie sich unter Schutzgas längere Zeit aufbewahren. Luft- und lichtunempfindlich sind die gut kristallisierenden, farblosen, auch thermisch stabilen Bicyclen **41a** (Schmp. 84 °C) und **41b,c** (Schmp. 40-45 °C (1:1-Gemisch)).

Die Strukturzuordnung von **40a** basiert auf folgenden Daten: Das Massenspektrum mit $m/e = 154$ (M^+) sowie die Elementaranalyse belegen mit $C_{10}H_6N_2$ die Isomerie zu **28a**. Das längstwellige Maximum im UV-Spektrum ist mit 315 nm gegenüber **38a** bathochrom (65 nm) verschoben (Konjugation mit C=C-Bindung und Cyclopropanringen). Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3) bestätigt und ergänzt die Information durch das olefinische ABXY-System mit $J_{A,B} = 9.5$ Hz (*cis*-Kopplung in Cyclohexenen²⁸⁾). Die beiden Multipletts ($\tau = 6.6$ bzw. 7.4) sowie das doppelte Dublett ($\tau = 6.52$) (Separierung im 100 MHz-Spektrum) sind mit ihrem Kopplungsmuster typisch für Bicyclo[1.1.0]butan-Protonen²⁹⁻³¹⁾. Entkopplungsexperimente lassen eine Bestimmung aller Kopplungskonstanten zu. Das ¹³C-NMR-Spektrum mit Signalen für sechs tertiäre (2:1:1:1:1) und zwei quartäre (1:1) C-Atome steuert mit der für Bicyclobutan-Derivate charakteristischen Kopplungskonstante $J_{C-1(-7),H} = 210$ Hz^{31,32)} eine typische Information bei.

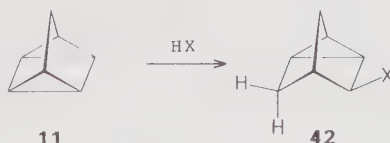
Die Strukturen der *E/Z*-isomeren Tricyclen **40b,c** sind durch analoge Merkmale und durch den Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums (eines

an *E*-Isomeren angereicherten Gemisches) mit dem von **40a** (*E*- bzw. *Z*-Zuordnung durch Anisotropieeffekte der Ester-C=O-Gruppe) gesichert.

Die Struktur für **41a** folgt aus UV- ($\lambda_{\max} = 305 \text{ nm}$), IR- sowie ^1H -NMR-Spektrum (ABXY-System, $J_{A,B} = 5.8 \text{ Hz}$, typisch für Cyclopentene ²⁸⁾; AB-System, $J_{A,B} = 2.5 \text{ Hz}$, typisch für Bicyclo-[3.2.0]heptadiene ^{19b,33)}). Durch die gleichen Kriterien (und ähnliche Anisotropieeffekte der Ester-C=O-Gruppe wie bei **40a,b**) sind **41b,c** strukturell abgeklärt.

1.3.2. Mechanistische Untersuchungen

Um einen Hinweis auf den Mechanismus der ungewöhnlichen thermischen Isomerisierung zu erhalten, wurde die Thermolyse von **28a** in Benzol (unpolar, aprotisch), in Acetonitril (polar, aprotisch) und in Methanol (polar, protisch) quantitativ verfolgt. Bei der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel besteht die Gefahr, daß neben der erwarteten Isomerisierung auch eine Addition des Lösungsmittels an das tetracyclische Gerüst erfolgt. Solche Additionsreaktionen **11**→**42** an Quadricyclan sind vielfach beschrieben ³⁴⁾.



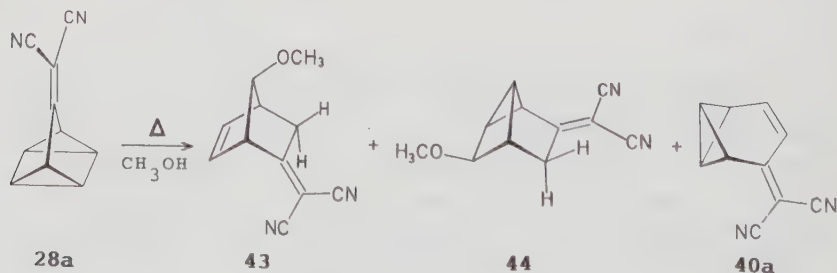
An Hand der ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgten Geschwindigkeit der Abnahme des Edukts ergeben sich folgende Daten:

Tab. 1. Halbwertszeit und Produktverteilung der Thermolysen von **28a**, **33** und **40a**

Verbindung	Lösungsmittel	Temp. [°C]	$t_{1/2}$ [min]	Produkte
28a	C_6D_6	80	8	40a + 41a (4:1)
28a	$[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$	80	1.5	40a + 41a (4:1)
28a	Methanol	80	0.4	43 + 44 + 40a (27:65:8)
40a	C_6D_6	130	225	41a
33 ^a	C_6D_6	130	38	Polymere

^a R = COOCH_3 .

Die Thermolyse in Acetonitril verläuft der in Benzol konform ^{*)}. Die Polarität des Lösungsmittels hat praktisch keinen Einfluß auf die Produktverteilung und den Polymeranteil, sowie nur einen geringen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Thermolyse in Methanol verschwindet das Edukt relativ schnell; neben dem bekannten, bei der Thermolyse in Benzol bzw. Acetonitril anfallenden Tricyclus **40a** entstehen zwei neue Produkte, bei denen es sich laut Elementaranalyse um Methanoladdukte handelt. Bei der Aufarbeitung eines präparativen Ansatzes - Chromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (7:3) - isoliert man in einer Ausbeute von 85% die Produkte **43**, **44** und **40a** im Verhältnis 27:65:8. **40a** und auch **41a** sind unter den obigen Reaktionsbedingungen (Methanol, 80 °C) stabil, was ausschließt, daß **43** und **44** Folgeprodukte der primär gebildeten Thermolyseprodukte sind. Auch lassen sich **43** und **44** in Methanol nicht ineinander überführen. **43** (Schmp. 48 °C) und **44** (Schmp. 76 °C) sind farblose, kristalline, stabile Verbindungen, deren Strukturen durch UV- ($\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ nm}$ (isolierte Dicyanethen-Gruppe) bzw. 267 nm (cyclopropan-substituierte Dicyanethen-Gruppe)), IR- und Hochfeld-¹H-NMR-Spektren (nur ausführliche Entkopplungsexperimente ermöglichen eine gesicherte Zuordnung und Festlegung der Kopplungskonstanten) bewiesen sind.



^{*)} Die mit **28b** in Vorversuchen erhaltenen Resultate sind qualitativ mit denjenigen von **28a** vergleichbar.

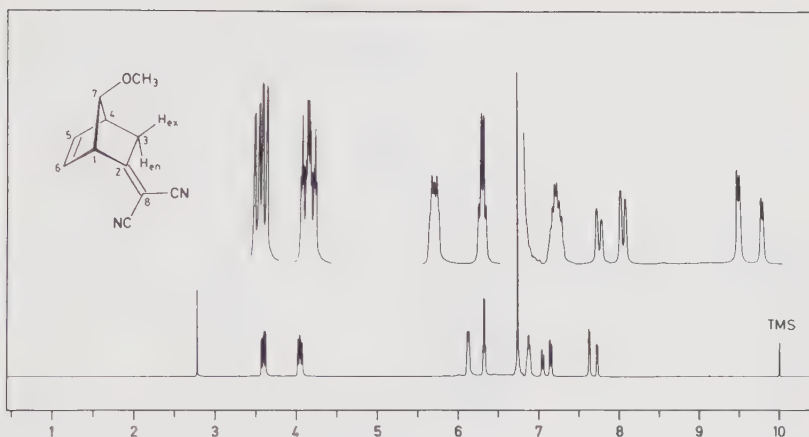


Abb. 7. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **43**

τ = 3.60 (m, 6-H), 4.04 (m, 5-H), 6.13 (m, 1-H), 6.33 (ddd, 7-H), 6.74 (s, OCH_3), 6.88 (m, 4-H), 7.10 (dd, 3_{ex}), 7.67 (dd, 3_{en});
 $J_{1,4} = 1.5$, $J_{1,5} = 1.5$, $J_{1,6} = 3.3$, $J_{1,7} = 1.5$, $J_{3_{\text{ex}},3_{\text{en}}} = 17.3$, $J_{3_{\text{ex}},4} = 3.5$, $J_{3_{\text{ex}},5} = 0.8$, $J_{3_{\text{en}},7} = 1.7$, $J_{4,5} = 3.5$, $J_{4,7} = 1.5$, $J_{5,6} = 6.0$ Hz.

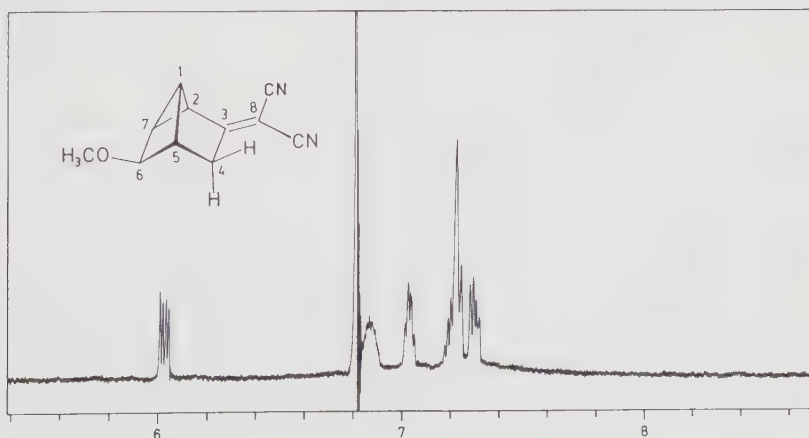


Abb. 8. ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl_3) von **44**

τ = 6.02 (dd, 6-H), 6.80 (s, OCH_3), 6.85 (m, 5-H), 7.02 (ddd, 1-H), 7.21 (ddd, 7-H), 7.21 (d, 4_{en} -H), 7.26 (dd, 4_{ex} -H), 7.30 (dd, 2-H);
 $J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,5} = 3.5$, $J_{1,7} = 3.0$, $J_{2,7} = 6.0$, $J_{4_{\text{ex}},5} = 4.8$, $J_{4_{\text{en}},5} = 0$,
 $J_{5,6} = 7.0$, $J_{6,7} = 3.0$ Hz.

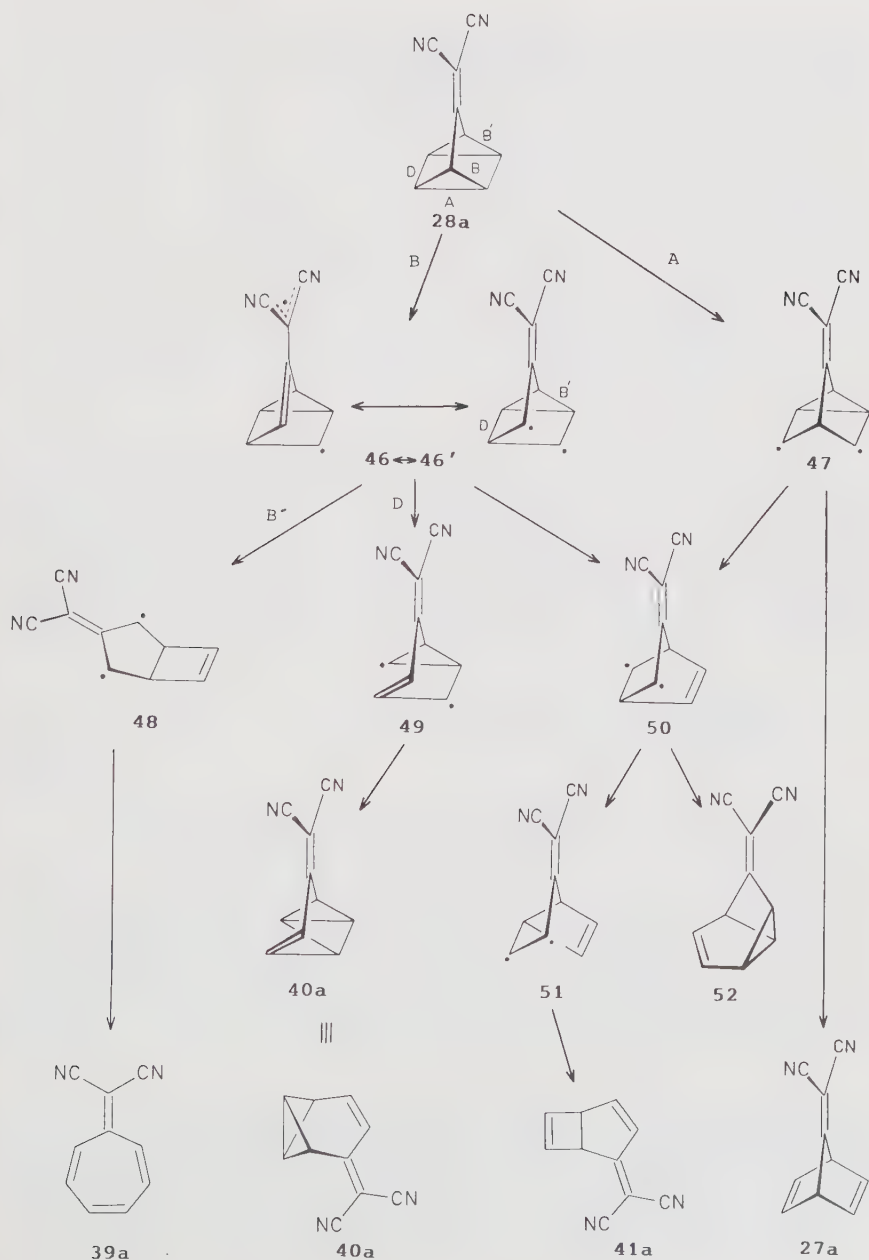
Thermolyse in Gegenwart von Dienophilen:

Die Thermolyse von **28a** in Anwesenheit von Acetylendicarbonsäure-dimethylester ergibt unabhängig von der Konzentration der Reaktionspartner (bis zu hundertfachem Überschuß an Acetylendicarbonsäure-dimethylester) und der Temperatur (50-100 °C) keinen Hinweis auf Additions-¹²⁾ oder Abfangprodukte¹³⁾. Es konnten ausschließlich die bei der Thermolyse in Benzol bzw. Acetonitril erhaltenen Produkte (im selben Verhältnis) nachgewiesen werden. Auch der Übergang zum reaktiveren³⁵⁾ Dicyanacetylen³⁶⁾ (Thermolyse bei 0-80 °C und fünfzigfachem Überschuß an Dicyanacetylen) bringt keine Änderung der Befunde.

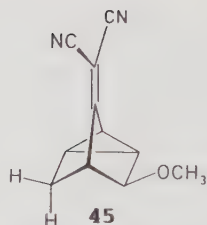
1.3.3. Diskussion der Tetracycloheptan-Tricyclohepten-Umlagerung:

Im Zusammenhang mit dem schon mehrfach unter präparativen wie mechanistischen Aspekten diskutierten Einfluß der Brücke X auf den Thermolyseverlauf in den Tetracyclen 5 sind bei **28a** das Fehlen des Isomeren **27a** und die bislang unbeobachtete Bildung von **40a** und **41a** bemerkenswert. Der - allerdings relativ schwache - Lösungsmiteleinfluß auf die Thermolysegeschwindigkeit macht einen radikalischen Mechanismus mit partiell ionischem Charakter³⁷⁾ wahrscheinlich. Plausibel ist, daß der Weg zu **40a** durch Bruch der Bindung B zu **46** eingeleitet wird, welche sich dann nicht durch B'-Spaltung zu **48** bzw. weiter zu **39a**, sondern durch Bruch der Bindung D unter Ausbildung einer konjugierten Doppelbindung stabilisiert. Die Radikale in **49** rekombinieren anschließend zum Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat **40a**. Dieser Weg wird durch das Methanoladdukt **44** gestützt. Für das Auftreten des Bicyclus **41a** ist von Bedeutung, daß die Bicyclobutan-Cyclobuten-Umlagerung sehr viel langsamer verläuft als die Bildung von **40a**, so daß **41a** nicht über **40a** entstanden sein kann. Zum einen läßt sich von **46** (B-Spaltungsprodukt) ausgehend eine Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung zu **50** formulieren, das dann nicht zu **52** rekombiniert, sondern nach [1,2]-Alkyl-Verschiebung über **51** zu **41a** führt; zum anderen ist **50** - auf dessen Auftreten das Methanol -

*) Die mechanistische Diskussion wird der Einfachheit halber am symmetrisch substituierten **28a** geführt; sie gilt in gleichem Maße für das Cyan-Ester-substituierte **28b**.



addukt **43** hinweist - jedoch auch das Produkt der Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung des aus **28a** durch A-Spaltung entstandenen **47**. Das Fehlen von **27a** sowie des Methanoladdukts **45** macht letzteren Weg weniger wahrscheinlich.



Das bereits in der relativen Leichtigkeit der Thermolyse angezeigte Ausmaß der energetischen Bevorzugung der B-Bindungsspaltung wird dadurch unterstrichen, daß **28a** in Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Dicyanacetylen - im Unterschied zum Keton **34** ^{12e)} - kein [2+2+2]-Addukt, sondern lediglich **40a** und **41a** liefert.

Entgegen den Erwartungen ist der unsubstituierte Tetracyclus **28a** (bei 80 °C) kinetisch weniger stabil als das diestersubstituierte Derivat **33** ($R^2=R^3=COOCH_3$) ^{5c)}. Quantitative Abschätzungen, die bislang nicht bekannte Bevorzugung der B-Spaltung betreffend, sind jedoch erst bei Vorliegen ausführlicher kinetischer Daten sinnvoll (vergl. Anmerkungen S. 84).

1.4. Cyanmethylenbornadiene **27**

1.4.1. Darstellung

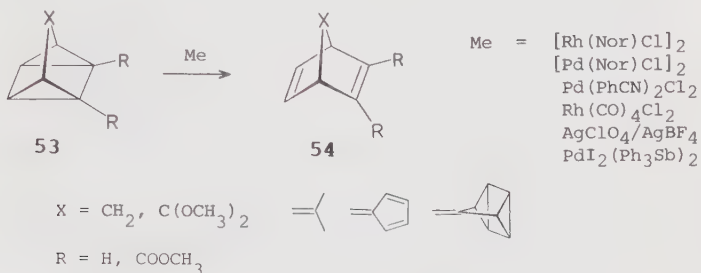
Der Befund, daß bei der Thermolyse von **28** neben **40** und **41** keine cyansubstituierten Methylenbornadiene **27** nachweisbar sind, könnte seinen Grund darin haben, daß diese unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind und den Polymeranteil (20%) liefern. Die gezielte Synthese der Bicyclen **27a** und **27b** wurde daher angegangen. Diesen Verbindungen kommt zudem beachtliches theoretisches Interesse unter dem schon angedeuteten Aspekt der Homo- ³⁸⁾ und Bicycloaromatizität ³⁹⁾ (vergl. Kapitel 4) zu.

Die bei zahlreichen Quadricyclanderivaten **53** erfolgreiche Methode der metallkatalysierten Valenzisomerisierung zu den Norbornadienen **54** ist auch hier die Methode der Wahl. Aus der Vielzahl der hierfür eingesetzten Katalysatoren wurde dem in eigenen

Untersuchungen sehr effizienten Komplex

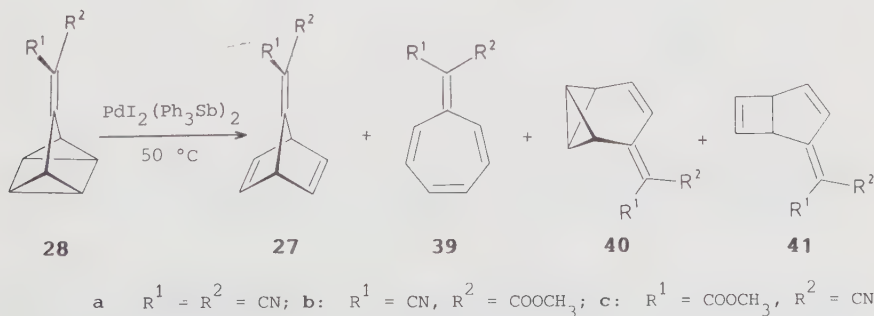
Palladiumdiodid-bis-triphenylstibin $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ ⁴¹⁾

der Vorzug gegeben.



Bei der Umsetzung von **28a** mit 10 mol-% des Komplexes in benzolischer Lösung bei 50 °C ^{*)} entstehen neben den schon bei dieser Temperatur in geringem Maße gebildeten Thermolyseprodukten **40a** (10%) und **41a** (5%), das Heptafulven **39a** (12%) und das angestrebte 8,8-Dicyanmethylenbornadien **27a** (54% Ausbeute). Sie sind durch mehrfache Chromatographie (Kieselgel) vom Metallkomplex und voneinander trennbar.

Analog liefert die Cyanesterverbindung **28b** in 48% Ausbeute den Bicyclus **27b** (neben **40b,c** (9%), **41b,c** (4%) und dem Heptafulven **39b** (8%)).



^{*)} Bei tieferen Temperaturen ist der Katalysator nicht ausreichend reaktiv.

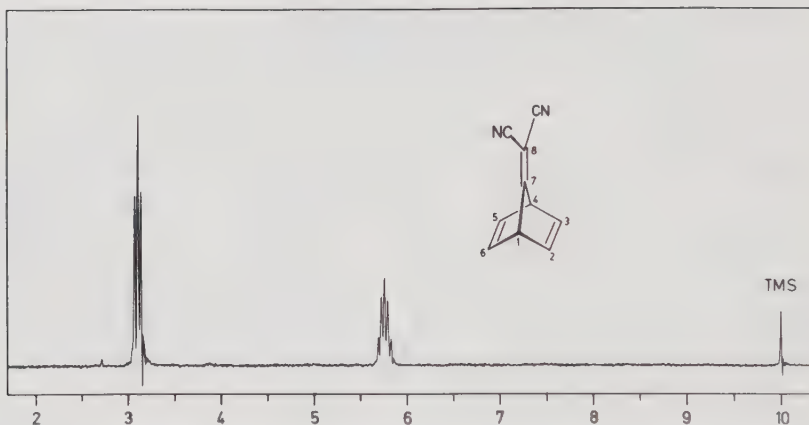


Abb. 9. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) von **27a**

$\tau = 3.09$ (m, 2-,3-,5-,6-H), 5.74 (m, 1-,4-H).

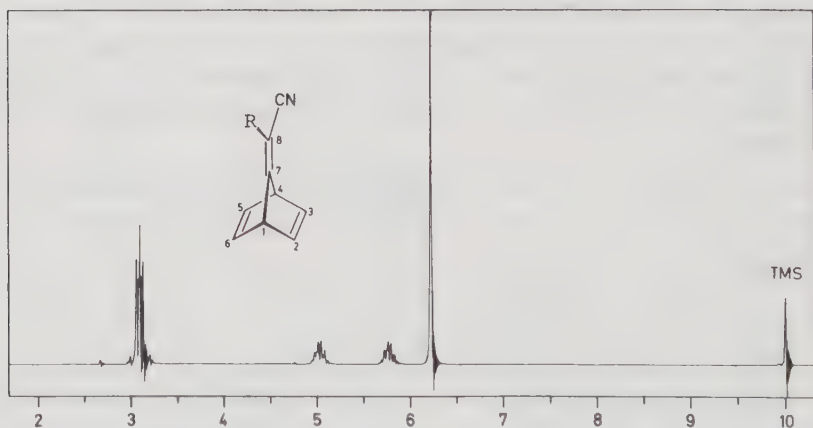


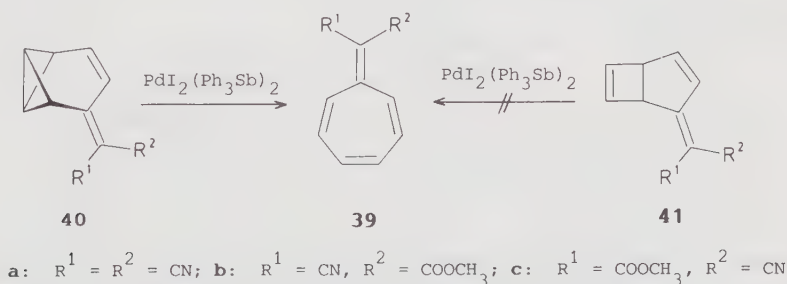
Abb. 10. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) von **27b** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

$\tau = 2.9\text{--}3.25$ (m, 2-,3-,5-,6-H), 4.9-5.15 (m, 1-H), 5.65-5.9 (m, 4-H), 6.22 (s, CH_3).

Die Norbornadiene **27a** (Schmp. 133 °C) und **27b** (Schmp. 58 °C) sind farblose, luft- und tageslichtunempfindliche, gut kristallisierende Substanzen. Die UV- ($\lambda_{\text{max}} = 265$ nm bzw. 268 nm) und IR-Spektren von **27a** und **27b** stehen mit den Strukturen ebenso im Einklang wie die ^1H -NMR-Spektren mit für Norbornadiene ⁴²⁾ bzw.

Methylenbornadiene ²¹⁾ typischen Signalgruppen (anisotrope Verschiebung von 1-H gegenüber 4-H in **27b** = 0.73 ppm). Die ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen werden in Kapitel 4 zusammen mit den Daten anderer Methylenbornadiene und -quadricyclane eingehend diskutiert. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von **39b** (Schmp. 129 °C) stimmen mit denen des bekannten **39a** ^{43,44)} sowie des Ethylesters **39** ($R^1=CN$, $R^2=COOC_2H_5$) ⁴⁴⁾ gut überein. Die ¹³C-NMR-Spektren von **39a,b** sind ebenfalls von theoretischem Interesse (Kapitel 4).

Um das Auftreten der Heptafulvene **39** verstehen zu können, wurde das Verhalten der Thermolyseprodukte **40** und **41** gegenüber dem Palladiumkomplex untersucht. **40a** und **40b** isomerisieren mit 10 mol-% Komplex in benzolischer Lösung bei 50 °C einheitlich und in ausgezeichneten Ausbeuten zu den (chromatographisch von dem Komplex abtrennbaren) Cyanheptafulvenen **39a** bzw. **39b**. Die gleiche Isomerisierung gelingt mit Silbertetrafluoroborat ⁴⁵⁾ (5 mol-% in Benzol). **41a** und **41b** sind unter diesen Bedingungen stabil. Dadurch und durch das Verhältnis der bei Darstellung von **27a,b** entstandenen Nebenprodukte (z.B. **39a:40a:41a** $\cong$ 12:10:5 = 22:5 ~ 4:1) wird klar, daß die Heptafulvene **39a,b** aus **40a,b** und nicht aus **28a,b** entstanden sind.



1.4.2. Thermolyseversuche

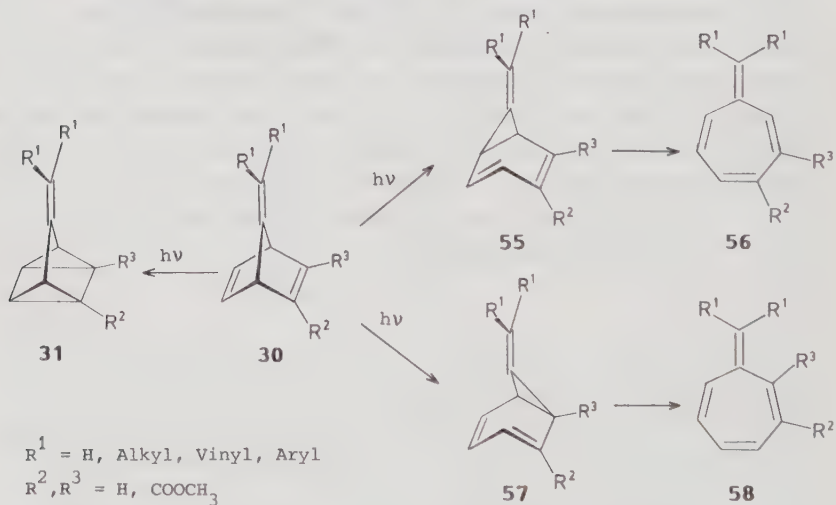
27a und **27b** sind in Benzol und Acetonitril bis über 120 °C längere Zeit stabil; Polymerisation wird erst nach mehreren Tagen beobachtet. Insbesondere konnte eine Bildung der Heptafulvene

39a,b *) sowie der Bicyclen 41a,b ausgeschlossen werden, da diese ihrerseits bis über 150 °C thermostabil sind. Eine ohne dies wenig plausible Retrospaltung zu den unbekannten Dicyanfulvenen konnte nicht beobachtet werden. Diese Versuche zeigen, daß die Cyanmethylenbornadiene 27 bei der Thermolyse der Cyanmethylenquadricyclane 28 keine Zwischenprodukte auf dem Weg zu 40 und 41 oder Ursache des Polymeranteils sind.

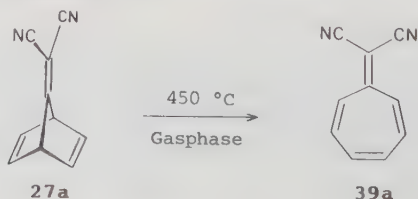
1.5. Photochemische Isomerisierungsversuche

Das Thermolyseverhalten der Cyanmethylenquadricyclane ließ weitere, vor allem photochemische Isomerisierungsversuche interessant erscheinen.

1.5.1. Photolyse der Cyanmethylenbornadiene:



*) R.W. Hoffmann konnte bei der Gasphasenthermolyse von 27a (450 °C) die Bildung von 39a nachweisen 46).



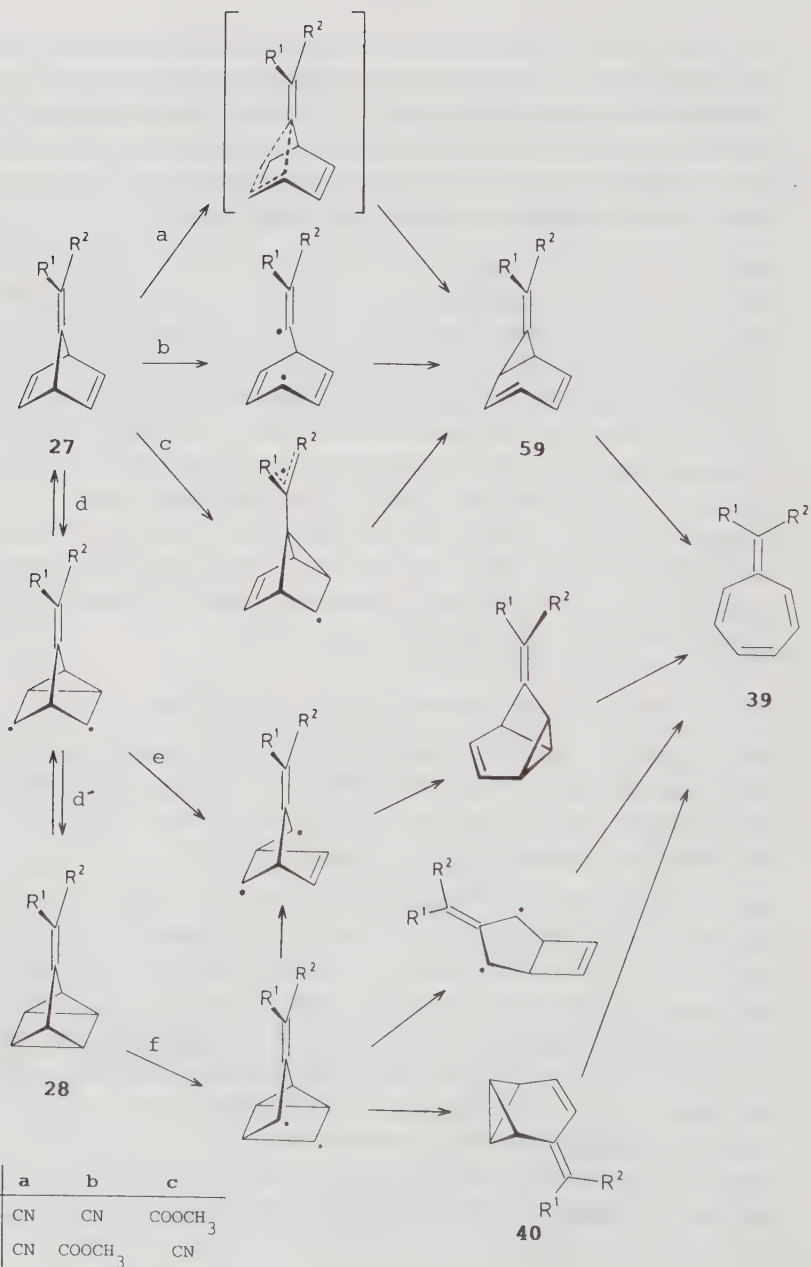
Die Belichtung von Methylenbornadienen **30** läuft bei direkter oder sensibilisierter Reaktionsführung zumeist einheitlich zu den Methylenquadricyclanen **31** ⁵⁾. Nur bei Derivaten mit dem längstwelligen Chromophor im exocyclischen Teil (C-8-Position) von **30** ist in einigen wenigen Fällen die [1,3]-Alkylverschiebung zu **55** ($\rightarrow$ **56**) und/oder **57** ($\rightarrow$ **58**) begünstigt ^{47,48)}.

Bestrahlt man **27a** (**27b**) in Acetonitril mit vycorgefiltertem Licht ($\lambda > 240$ nm), so tritt sofort ein gelbes Produkt auf, dessen hohe Eigenabsorption die Reaktion zunehmend verlangsamt. Nach etwa 75% Umsatz findet man im Reaktionsgemisch neben polymerem Material (ca. 20% rel.) und unumgesetztem Ausgangsprodukt (ca. 25%) das Cyanheptafulven **39a** (**39b**) (73% rel.) und das Cyanmethylenquadricyclan **28a** (**28b**) (7% (8%) rel.); letzteres tritt von Beginn der Reaktion an auf. Weiteres Belichten hat das sukzessive Verschwinden von **27a** (**27b**) und **28a** (**28b**) zu Gunsten von **39a** (**39b**) (Ausbeute ca. 70%) zur Folge. Bei der monochromatischen ($\lambda = 254$ nm) oder sensibilisierten (Aceton) Reaktionsführung ergeben sich dieselben Befunde.

1.5.2. Photolyse der Cyanmethylenquadricyclane:

Das Auftreten von **28a** (**28b**) sowie Beobachtungen, daß sich die farblosen Kristalle von **28a** (**28b**) sowie deren farblose Lösungen unter Tageslichteinwirkung rasch nach orangerot verfärben, legten Belichtungsversuche der Tetracyclen nahe.

Bei der Betrahlung von **28a** (**28b**) in Acetonitril mit vycorgefiltertem Licht tritt kurz nach Beginn der Reaktion neben dem Cyanheptafulven **39a** (**39b**) in sehr geringen Mengen **27a** (**27b**) auf. Mit zunehmender Reaktionsdauer verschwindet der Bicyclus wieder; als einziges Produkt ist **39a** (**39b**) in 90-95% Ausbeute isolierbar. Derselbe Reaktionsverlauf ist bei der Bestrahlung mit monochromatischem Licht ($\lambda = 254$ nm) zu beobachten. Bei sensibilisierter Reaktionsführung (Aceton, Pyrexfilter, -30 °C) ist die Reaktionsdauer kürzer und die Ausbeute quantitativ; **27a** (**27b**) ist zu keinem Zeitpunkt der Bestrahlung nachweisbar.

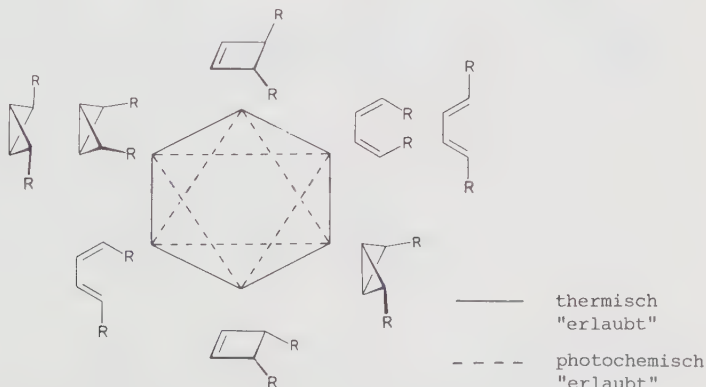


1.5.3. Diskussion der Mechanismen

Die Umwandlung von **27** und **28** zu den Cyanheptafulvenen **39** sind die ersten Beispiele einer photochemischen Isomerisierung von im Gerüst unsubstituierten Norbornadienen bzw. Quadricyclanen zu den Cycloheptatrienen. Im vorstehenden Schema sind formelle mechanistische Vorstellungen skizziert, wie **39** aus **28** bzw. **27** entstehen kann: Die Isomerisierung der Cyanmethylenornbornadiene **27** kann als [1,3]-Verschiebung (über Weg a, b oder c) formuliert werden; durch das Auftreten von **28** und dessen einheitliche Photoisomerisierung zu **39** muß auch der Weg d/d' (mit Weiterreaktion nach Weg e oder f) in Betracht gezogen werden, jedoch ist auf Grund des qualitativen Vergleichs der Photolysegeschwindigkeiten von **27** und **28** (**27** isomerisiert unter gleichen Bedingungen schneller zu **39** als **28**) die [1,3]-Verschiebung in **27** (bzw. die [1,3]-Verschiebung des aus **28** in einem vorgelagerten Photogleichgewicht ⁸⁾ entstandenen **27**) plausibel.

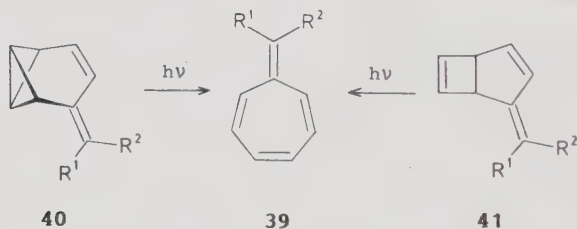
1.5.4 Photolyse der Tricyclen **40a,b** und Bicyclen **41a,b**:

40 (Bicyclo[1.1.0]butanderivat) und **41** (Cyclobutenderivat) sind nach R.B. Woodward und R. Hoffmann ^{49a-c)} formal durch in folgendem Schema aufgezeigten $[\sigma^2_s + \sigma^2_a]$ - und $[\sigma^2_s + \pi^2_a]$ -Prozesse ^{*)} untereinander und mit dem Butadienteil im Heptafulven **39** verbunden.



^{*)} Nach M.J.S. Dewar ist die Differenz zwischen "erlaubter" und "verbotener" Bicyclo[1.1.0]butan-Butadien-Isomerisierung nur 11.3 kJ/mol ^{49e,f)}.

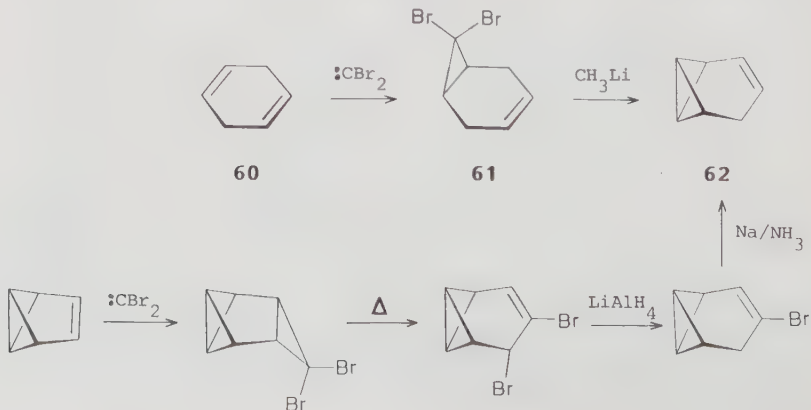
Bestrahlt man nun die Bicyclo[1.1.0]butanderivate **40** mit pyrex-gefiltertem Licht sensibilisiert oder unsensibilisiert, erhält man ausschließlich die Cyanheptafulvene **39** in fast quantitativen Ausbeuten (>95%). Das Auftreten der Cyclobutenderivate **41** konnte nicht beobachtet werden. Bei der Bestrahlung von **41** erhält man ebenfalls einheitlich (Pyrex, sensibilisiert oder unsensibilisiert) **39**. Letztere liefern erst bei sehr langen Belichtungszeiten (mehrere Tage) langsam Polymermaterial.



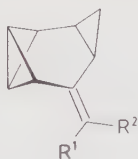
a: $R^1 = R^2 = \text{CN}$; b: $R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{COOCH}_3$; c: $R^1 = \text{COOCH}_3$, $R^2 = \text{CN}$

1.6. Reaktionen des Dicyanmethylenbicyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptens

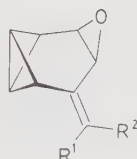
Die Untersuchung des chemischen Verhaltens des Tricycloheptengerüsts mit dem zur Doppelbindung konjugierten Bicyclobutanring war wegen der Unzugänglichkeit des Grundgerüsts **62** wie auch seiner Derivate lange Zeit erschwert. G.W. Klumpp und J.J. Vrieling^{30a)} stellten **62** durch die Umsetzung des aus **60** zugäng-



lichen 7,7-Dibromnorcarens **61** mit Methyllithium bei 0 °C zum ersten Mal dar (1-5% Ausbeute). Einen besseren Zugang erarbeiteten M. Christl und G. Brüntrup⁵⁰⁾ mit einer dreistufigen Ringerweiterung des Benzvalens^{*}). Mit der Thermolyse der Cyanmethylenquadricyclane **28** steht nun ein präparativ ergiebiger Zugang zu Verbindungen mit Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-Struktur zur Verfügung, der Untersuchungen besonders im Hinblick auf den Aufbau der Polycyclen **63** und **64** zuläßt.



63



64

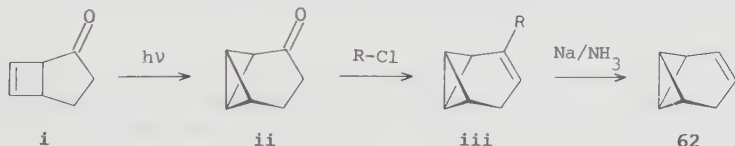


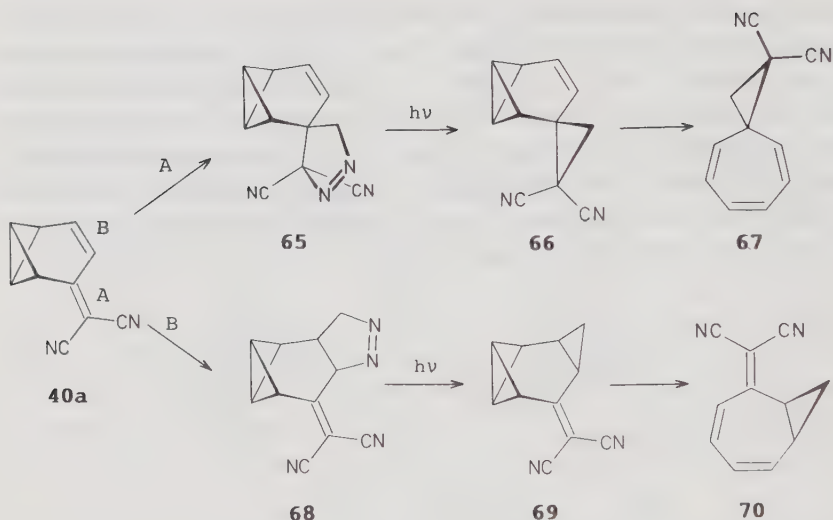
Um die aus der unsymmetrischen Substitution der Exomethylen-Gruppe bei **40b** bzw. **40c** resultierende *E/Z*-Isomerie und die damit einhergehende Schwierigkeit der Trennung von komplizierten Gemischen zu vermeiden, wird die Untersuchung auf das Dicyan-derivat **40a** beschränkt.

1.6.1. Reaktion mit Diazomethan:

Diazomethan reagiert besonders glatt mit elektronenarmen Doppelbindungen⁵³⁾. Im Falle von **40a** kann der Angriff an der exocyclischen Bindung A (zu **65** mit **66** und **67** als möglichen Folgeprodukten) oder an der cyclischen Bindung B (zu **68** und weiter zu **69** und **70**) erfolgen.

*) Den heute besten Zugang erarbeitete L.A. Paquette⁵¹⁾ nach einer von J. Ipat'schi⁵²⁾ vorgezeichneten Reaktionssequenz.





Versetzt man **40a** in gesättigter etherischer Lösung mit 1.5 Äquivalenten Diazomethan, so ist nach 30 Minuten bei 0 °C kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden, und es scheiden sich extrem luft- und lichtempfindliche, schon bei Raumtemperatur rasch zersetzende, farblose Kristalle des Δ^1 -Pyrazolins **68** (Ausbeute ca. 64%) ab. (Die Reaktionsmischung enthält laut DC-Kontrolle noch mehrere, unter Säurekatalyse zu tiefroten Verbindungen isomerisierende Nebenprodukte.) Das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 327 \text{ nm}$), das IR-Spektrum ($\text{C}\equiv\text{N}$) und das ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 38) sind strukturbeweisend.

Bei der Belichtung von **68** (-30 °C, Acetonitril, Pyrexfilter) entstehen vier, durch mehrfache Chromatographie (Kieselgel, Sephadex) getrennte Verbindungen, bei denen es sich laut Elementaranalyse um N_2 -Eliminierungsprodukte der Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2$ handelt.

Das farblose, kristalline Hauptprodukt (Ausbeute 39%) ist der erwartete Tetracyclus **69**. Typisch sind das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$), das 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (5-Bindungskopplung

$J_{4,8} = 1.0 \text{ Hz}$ *) und das ^{13}C -NMR-Spektrum ($J_{\text{C}-3(-4),\text{H}} = 208 \text{ Hz}$) ³²⁾.

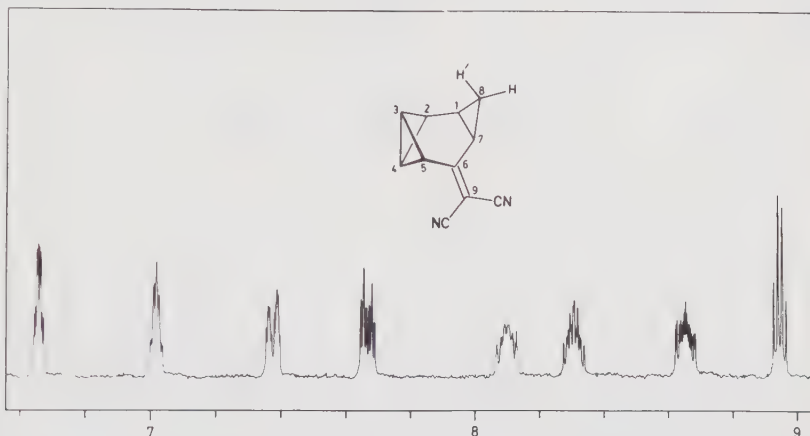
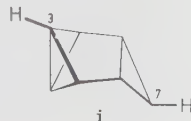


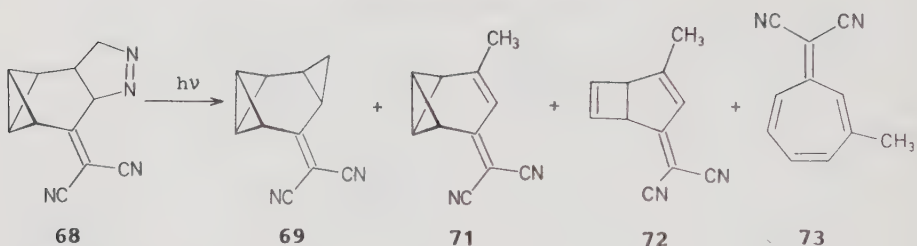
Abb. 11. ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von **69**

$\tau = 6.66$ (m, 5-H), 7.02 (m, 2-H), 7.37 (st.d, 4-H), 7.67 (ddd, 3-H), 8.10 (m, 7-H), 8.32 (m, 1-H), 8.65 (m, 8-H), 8.95 (m, 8'-H);
 $J_{1,2} = 4.0$, $J_{1,7} = 7.5$, $J_{1,8} = 7.0$, $J_{1,8'} = 4.5$, $J_{2,3} = 3.0$, $J_{2,4} = 3.0$,
 $J_{2,5} = 3.0$, $J_{2,7} = 1.0$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{3,5} = 3.0$, $J_{4,5} = 3.0$, $J_{4,8} = 1.0$,
 $J_{5,7} = 1.0$, $J_{7,8} = 8.0$, $J_{7,8'} = 4.5$, $J_{8,8'} = 4.5 \text{ Hz}$.

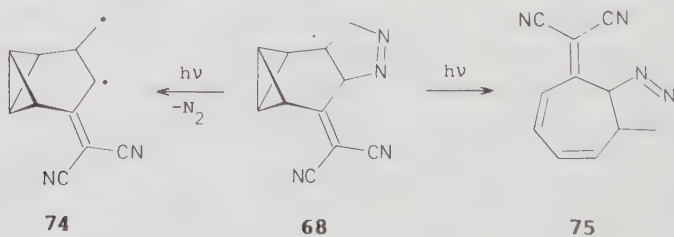
Bei den drei in etwa gleichen Teilen entstandenen Nebenprodukten handelt es sich um den farblosen, kristallinen Bicyclus **72** (Ausbeute 14%, Schmp. 61°C), den schwach gelben, kristallinen Tricyclus **71** (Ausbeute 16%, Schmp. 157°C) und das in langen roten Nadeln kristallisierende Heptafulven **73** (Ausbeute 12%, Schmp. 129°C). Die Strukturen dieser Verbindungen gehen ebenfalls eindeutig aus ihren UV-, IR- und ^1H -NMR-Spektren (s. Abb. 41, 43 und 45) hervor. Vor allem ist der Vergleich mit den Verbindungen ohne Methylgruppe (**39a**, **40a** und **41a**) aufschlußreich.

*) In **i** ist die Fernkopplung $^5J_{3,7_{\text{exo}}} = 2.4 \text{ Hz}$ (**50a,b**).





Ein Bestrahlungsversuch von **68** in Aceton ergibt neben relativ viel polymerem Material hauptsächlich **73** als isolierbares Produkt (ca. 50%). Die Uneinheitlichkeit der Photolyse von **68** ist im wesentlichen auf die nach Stickstoff-Eliminierung in **74** neben der Rekombination (zu **69**) ablaufenden H-Wanderung⁵⁴⁾, sowie auf die konkurrierende Bicyclobutan-Cyclobuten-Isomerisierung zu **75** (mit anschließender Stickstoff-Abspaltung und H-Wanderung zu **73**) bzw. Butadien-Cyclobuten-Elektrocyclisierung und Stickstoff-Eliminierung (zu **72**) zurückzuführen.

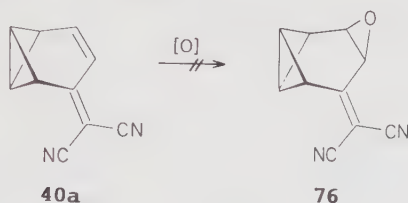


Daß das Homoheptafulven **70** nicht als Reaktionsprodukt gefunden wird, hat wohl seinen Grund in seiner photochemischen Instabilität, da auch bei der direkten oder sensibilisierten Belichtung von **69** nur Polymermaterial isoliert werden kann.

1.6.2. Epoxidierungsversuche von **40a**

40a wird von *m*-Chlorperbenzoesäure⁵⁵⁾ (äquimolare Mengen in Chloroform; mit Dinatriumhydrogenphosphat heterogen gepuffert) auch nach zwei Wochen nicht epoxidiert. Bei Einsatz von zehnfachem Überschuß an Persäure und zwei Wochen Reaktionszeit sind bei 50 proz. Umsatz mehrere Produkte entstanden, deren Auftrennung

bisher nicht gelungen ist (kein Hinweis auf **76**). Auch bei der Epoxidation in alkalischem Medium mit Wasserstoffperoxid entstehen mehrere nicht trennbare Produkte.



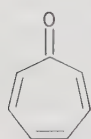
1.7. Zusammenfassung

Die aus Quadricyclanon **34** gut zugänglichen Cyanmethylenquadri-
cyclane **28** gehen bei thermischer Belastung eine bislang unbe-
kannte - durch B-Spaltung eingeleitete - Umlagerung zu den Tri-
cyclen **40** (neben wenig **41**) ein. Die metallkatalysierte Isomeri-
sierung von **28** zu den auch theoretisch interessanten Cyanmethy-
lennorbornadienen **27** gelingt in einer, durch die konkurrierende
thermische Zersetzung (zu **40** und **41**) jedoch unvermeidli-
chen, mäßigen Ausbeute. Durch das Studium der thermischen Belast-
barkeit der Norbornadiene **27** sowie auch der Heptafulvene **39** ist
die intermediäre Bildung dieser Produkte bei der Thermolyse der
Cyanquadricyclane ausgeschlossen. Die photochemisch einheitliche
Isomerisierung von **27** und auch **28** zu den Cyanheptafulvenen **39**
läßt sich über eine [1,3]-Alkylverschiebung (bei **28** mit vorge-
lagertem Photogleichgewicht) formulieren. Die Tricyclen **40** sind
prinzipiell zum Aufbau höher gespannter Verbindungen wie z.B.
69 geeignet.

2. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-on

2.1. Einleitung

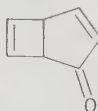
Von den prinzipiell möglichen zehn C₆H₆CO-Ketonen ⁵⁶⁾ **21**, **34** und **77-84** konnte 1951 *H.J. Dauben* ⁵⁷⁾ Tropon **77** als ersten Vertreter darstellen. Erst 13 Jahre später steuerte *P.R. Story* ^{19a)} das überraschend stabile Quadricyclanon **34** bei, welches 1965 an Aluminiumoxid zum Bicyclus **21** ^{19b)} isomerisiert wurde. Die Isolierung des bei Raumtemperatur extrem instabilen Norbornadienons **79** gelang *J.M. Landsberg* 1969 ⁵⁸⁾. Er setzte es bei -196 °C in Matrix aus dem Norbornadienon-eisentricarbonylkomplex ⁵⁹⁾ frei. Von den noch unbekannten Isomeren wurde im Zusammenhang mit der im vorhergehenden Abschnitt an **28** vorgestellten Tetracycloheptan-Tricyclohepten-Umlagerung das tricyclische Keton **83** angestrebt.



77



78



21



79



80



81



82



83

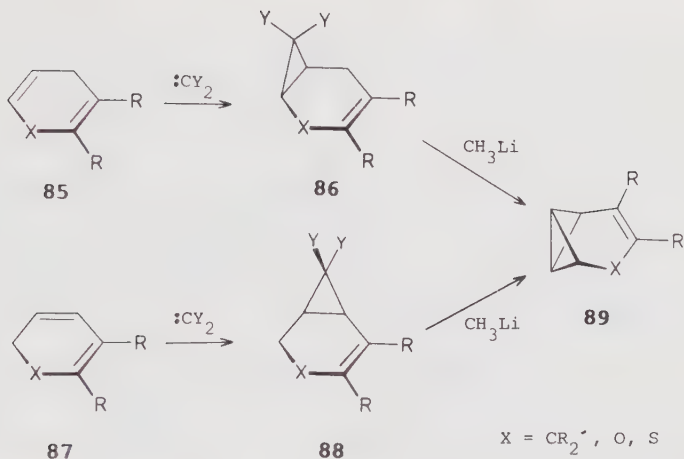


34



84

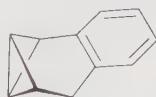
Verschiedene Versuche zum Aufbau der 3-substituierten bzw. 3-Hetero-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-ene **89** gehen im Prinzip immer von Verbindungen des Typs **85** bzw. **87** aus, die mit Dihalogencarbenen :CY₂ zu **86** bzw. **88** und mit Alkylolithium weiter zu **89** umgesetzt werden.



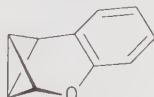
G.W. Klumpp und I. Murata lieferten mit den Verbindungen **62** ^{30a)} bzw. **90-92** die ersten, zumeist benzoanellierten Vertreter.



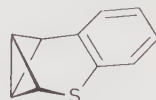
62



90 ^{30b)}



91 ⁶⁰⁾



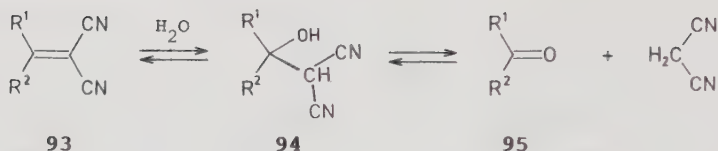
92 ⁶¹⁾

Die Darstellung von **83** auf diesem Wege dürfte aus mehreren Gründen - z.B. Unzugänglichkeit des Ausgangsprodukts, Beschränkung der Synthese durch die Reagenzien (Carben und Alkylolithium), sowie Säurelabilität der Endprodukts - scheitern. Unter Verwendung der Tetracycloheptan-Tricyclohepten-Umlagerung war nun ein Zugang zu **83** auf zwei Wegen denkbar: Abbau der Dicyanmethylenengruppe in **40a** sowie thermische Umlagerung des Quadricyclanons **34**.

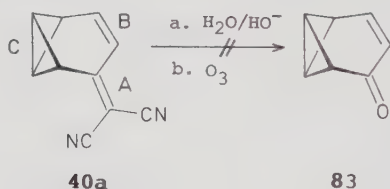
2.2. Darstellung von Tricycloheptenon

2.2.1. Versuche zum Abbau der Dicyanmethylenengruppe in **40a**

Dicyanmethylenverbindungen **93** können, wie u.a. S. Patai ⁶²⁾, B. Corson ⁶³⁾ und auch W. Ertel ⁶⁴⁾ zeigten, durch Wasseranlagerung zu **94** und Abspaltung von Malodinitril im Sinne einer Retro-Knoevenagel-Kondensation ⁶⁵⁾ in das Keton **95** umgewandelt werden.



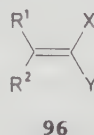
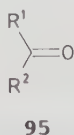
Läßt man auf das Dicyanmethylanderivat **40a** eine 5-30 proz. Lösung von Kaliumhydroxid in einem Dioxan-Wassergemisch einwirken, kann man bei Temperaturen von 20-100 °C außer Ausgangsprodukt nur Polymermaterial isolieren.



Des weiteren kam Ozonspaltung ^{*)} der exocyclischen Doppelbindung in Betracht. Die Bedingung wäre, daß das Ozon selektiv die Bindung A attackiert. Leitet man bei -30 °C ozonangereicherten Sauerstoff durch eine Methylenchloridlösung von **40a**, bis kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden ist, erhält man bei der Aufarbeitung nur polymeres Material.

2.2.2. Thermolyse von Quadricyclanon

Es ist schon lange bekannt, daß die Verbindungen **95** und **96** ähnliches Verhalten zeigen, wenn X und Y elektronenziehende Substituenten, insbesondere Cyan-Gruppen sind (K. Wallenfels) ⁶⁷⁾.

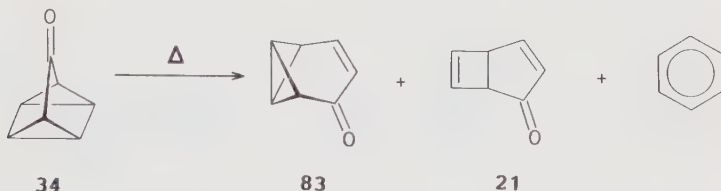


X, Y =Elektronen-
akzeptoren

*) Eine Ozonspaltung wurde z.B. bei der Darstellung von Quadricyclanon **29** aus Methylenquadricyclanon **31** (s. Seite 10) erfolgreich angewandt ^{5,12e)}. Vergleiche auch die Untersuchungen von A. de Meijere über das Verhalten von hochgespannten Kohlenwasserstoffen gegenüber Ozon ⁶⁶⁾.

Unter diesem Aspekt konnte erwartet werden, daß **34** (wie **28**→**40**) die Umlagerung zu **83** eingeht. Von **34** war bekannt, daß es sich säurekatalysiert (z.B. Aluminiumoxid) zu **21** umlagert ^{9b)}; bekannt war auch, daß bei der Thermolyse von methoxycarbonyl- oder cyan-substituierten Derivaten **20** neben Polymeren nur die Benzolester nachweisbar sind (Kohlenmonoxid-Eliminierung) ^{5e,12e)}.

Erwärmt man **34** in wasserfreiem Benzol im Bombenrohr auf 130 °C, so ist in einer tief braunen, sich trübenden Lösung nach 100 h kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Neben einem relativ hohen Polymeranteil (ca. 60%) lassen sich Benzol (3-5%) ^{*)}, Benzaldehyd (0-10%) und **21** (10%), sowie ein weiteres Produkt (ca. 15%) nachweisen, dem auf Grund nachstehender spektroskopischer Daten die Struktur **83** zugesprochen werden muß. Bei der Thermolyse in wasser- und säurefreiem Acetonitril ^{**) (Bombenrohr, Totalumsatz bei 130 °C nach ca. 35 h) entstehen neben ca. 50% Polymermaterial 3% Benzol ^{*)}, 15% **21** und der Tricyclus **83** in 35-40% Ausbeute ^{***).}}



Da es sich bei der Thermolyse von **34**, wie später noch gezeigt wird ^{****)} um eine Reaktion erster Ordnung mit Neben- (**34**→**21**)

^{*)} ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar bei der Thermolyse in deuteriertem Lösungsmittel.

^{**) (Bombenrohr, Totalumsatz bei 130 °C nach ca. 35 h) entstehen neben ca. 50% Polymermaterial 3% Benzol ^{*)}, 15% **21** und der Tricyclus **83** in 35-40% Ausbeute ^{***).}}

^{***)} Nur bei einem einzigen, nicht reproduzierbaren Thermolyseansatz blieb der Polymeranteil unter 25% (Produktverteilung: 57% **83**, 14% **21**, 5% Benzol und 24% Polymere).

^{****)} Untersuchungen siehe Seite 47.

und Folgereaktion (**83**→**21**) handelt, ist es bei präparativen Ansätzen günstig, die Reaktion in Acetonitril nach einem Umsatz von 70-75% abubrechen. Die Ausbeuten an **83** bzw. **21** bezogen auf 75% Umsatz sind dabei 42% bzw. 10%.

Zur Aufarbeitung eines solchen Ansatzes (20 g Quadricyclanon in 500 ml Acetonitril, 75% Umsatz) trennt man nach Entfernen des Lösungsmittels das Ketongemisch (**34**, **21** und **83**) durch Vakuumdestillation (10^{-2} mbar) von polymerem Material (6.8 g) und chromatographiert das Destillat (12.8 g) an Kieselgel (Ether/Pentan 7:3). Nach **21** und einer Mischfraktion aus **21** und **34** - diese kann einem neuen Ansatz zugegeben werden - ist reines Tricycloheptonon isolierbar (4.5-5.0 g). Es ist eine farblose, luft- und lichtunempfindliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die nur in reiner Form bei ca. -30°C erstarrt. Bei Raumtemperatur ist **83** unbegrenzt haltbar.

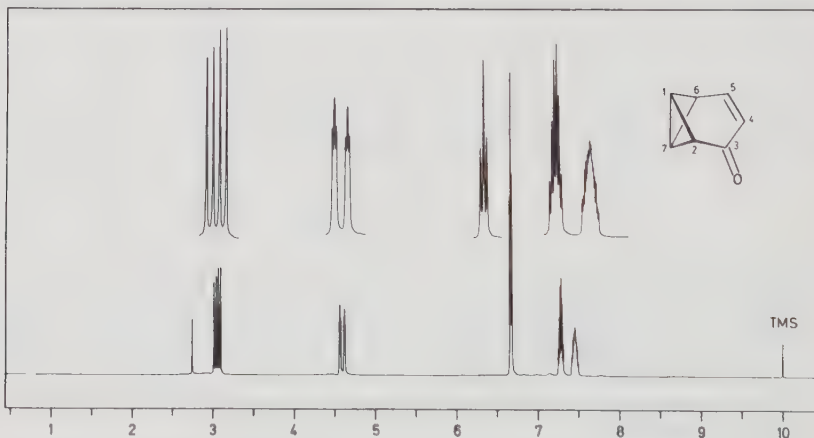


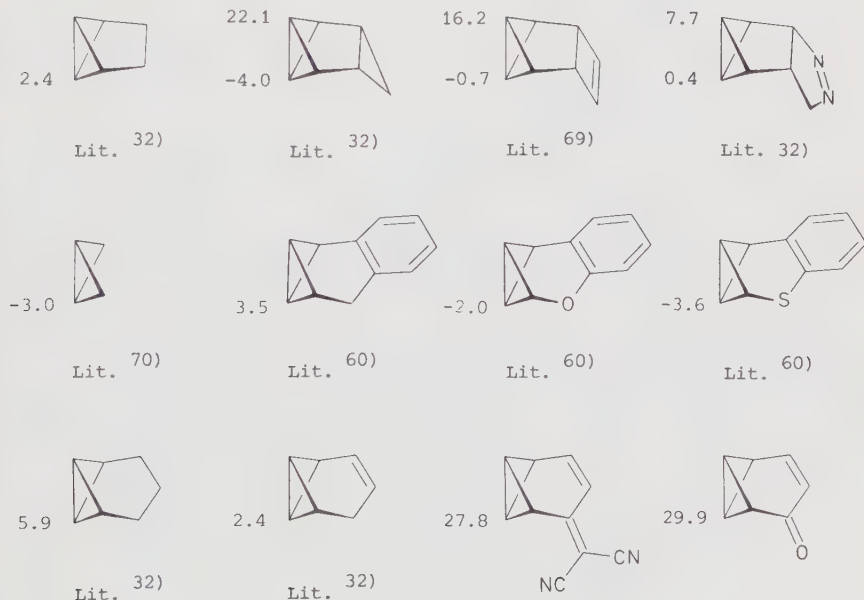
Abb. 12. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **83**

$\tau = 3.05$ (dd, 5-H), 4.60 (ddd, 4-H), 6.67 (dd, 1-,7-H), 7.29 (m, 2-H), 7.45 (m, 6-H);

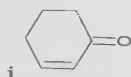
$J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 10.0$,
 $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.0$ Hz.

Die Elementaranalyse mit korrekten Daten für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ belegt die Isomerie zu **34**. Das UV-Spektrum mit einem wenig intensiven Maxi-

um bei 341 nm ($\epsilon = 61$; $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) und einem intensiven Maximum bei 253 nm ($\epsilon = 4300$; $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) *) ist ebenso charakteristisch, wie die Lage der C=O-Schwingungsbande bei 1661 cm^{-1} im IR-Spektrum. Den wichtigsten Beitrag zur Strukturauflösung liefern ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Bei sonst gänzlich gleicher Multiplizität der Signale spiegelt die bei **83** im Vergleich zu **40a** beobachtete diamagnetische Verschiebung der Signale von 2-H und 4-H ($\Delta\tau = 0.6$ bzw. 0.8 ppm) den Anisotropieeffekt der Cyangruppe wieder. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die im Vergleich zu anderen Tricycloheptan-Verbindungen um ca. 30 ppm tieffeldverschobene Lage der Brückenkopf-Kohlenstoffatome C-1, C-7 des Bicyclobutanrings auffallend:



*) Die durch Konjugation mit den Cyclopropanringen bedingte bathochrome Verschiebung des intensivsten Maximums beträgt im Vergleich zu **i** ca. 35 nm.



$\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 324\text{-}344 \text{ (-)}, 218 \text{ nm (11200) (68)}.$

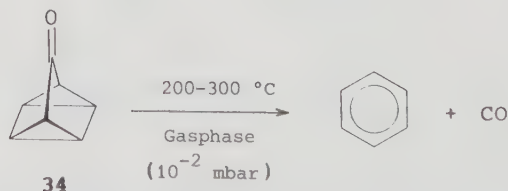
Sie ist ein Hinweis auf die erniedrigte Elektronendichte an diesen C-Atomen, die durch eine konjugative Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit dem Bicyclobutanring erklärt werden kann. Diese macht sich auch in der tiefen Lage der 1-H, 7-H Protonen im ^1H -NMR-Spektrum bemerkbar.

Im Massenspektrum ist die bevorzugte CO-Abspaltung mit anschließendem Verlust einer C_2H_2 -Spezies durch die metastabilen Spitzen ($m^* = 57.4$ bzw. 34.6) belegt.



Thermolyse in der Gasphase

Die mäßige Ausbeute an **83** bei der Thermolyse von **34** in Lösung legt den Versuch nahe, die Thermolyse in der Gasphase durchzuführen. Außerdem sollte dadurch der Einfluß des Mediums deutlicher werden. Bei der Kurzzeitpyrolyse in einem mit Quarzkörpern gefüllten Quarzrohr (10^{-2} mbar, Stickstoff als Trägergas, berechnete Kontaktzeit ca. 0.5 s) findet man bis zu einer Temperatur von 200°C das Ausgangsprodukt nahezu quantitativ in der Kühlfalle (-78°C) wieder. Bei 250°C besteht das Kondensat zu ca. 10% aus Benzol und zu ca. 90% aus **34**. Bei 300°C wird neben 10% Ausgangsmaterial



ausschließlich Benzol (ca. 90%) kondensiert. Die bei der Thermolyse in Lösung entstandenen Produkte **83** und **21** sind bei keiner Temperatur nachweisbar. Kontrollversuche zeigen, daß **83** - es er-

gibt in der Gasphase (250-350 °C) ausschließlich **21** (>95%) - und **21** - dies isomerisiert erst oberhalb 350 °C zu Tropon^{19b)} - die Reaktionsbedingungen überstanden hätten.

2.2.3. Mechanistische Untersuchungen

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Thermolyse von **34** von der Solvenspolarität sollte Hinweise auf die Polarität der im Übergangszustand auftretenden Spezies (Ionen oder Radikale) geben. In Tabelle 2 sind die - durch die ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Abnahme der Quadricyclanon-Konzentration während der Thermolyse bei 130 °C erhaltenen - Halbwertszeiten $t_{1/2}$ in fünf Lösungsmitteln den empirischen Solvensparametern E_T ^{*)} gegenübergestellt. Trägt man die Werte für ln k (130 °C) als Funktion von E_T auf, so erhält man eine befriedigende Gerade. Eine Erhöhung der Polarität um $\Delta E_T = 48.1$ kJ/mol (Differenz Acetonitril/Benzol) ergibt eine fünffache Beschleunigung der Reaktion. Dies deutet auf einen radikalisch ablaufenden Mechanismus mit partiell ionischem Charakter hin³⁷⁾.

Tab. 2. Abhängigkeit der Halbwertszeit $t_{1/2}$ (130 °C) der Thermolyse von **34** vom Lösungsmittel (E_T -Werte)

Lösungsmittel	E_T (kJ/mol)	$t_{1/2}$ (130 °C) [min]
Acetonitril	192.6	325
Nitrobenzol	175.9	470
Pyridin	168.3	500
Brombenzol	157.0	1260
Benzol	144.4	1650

*) Als ein Maß für die "Polarität" von Lösungsmitteln lassen sich die von K. Dimroth und C. Reichardt⁷¹⁾ auf Grund von Verschiebungen der solvatochromen Charge-transfer-Bande eines Pyridinium-*N*-phenol-betains empirisch erhaltenen E_T -Werte heranziehen.

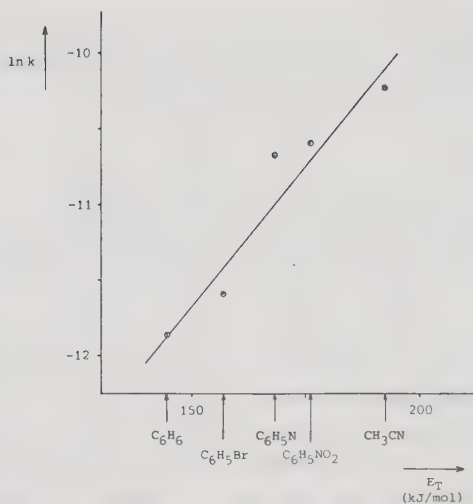


Abb. 13. Lösungsmittelabhängigkeit der Thermolysegeschwindigkeit von **34**

Die nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung verlaufende Thermolyse von **34** wurde in Benzol und Acetonitril ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die errechneten Werte sind in Tabelle 3 zusammen mit denen von **11**, **12** und **100** aufgeführt.

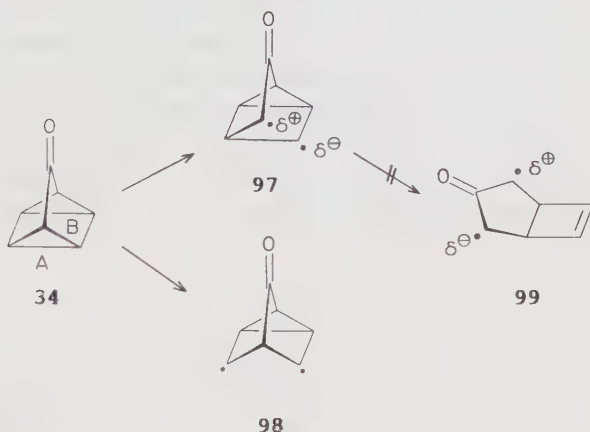
Tab. 3. Aktivierungsparameter der thermischen Isomerisierung von **11**, **12**, **34** und **100**

	E_a [kJ/mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [kJ/mol·grad]	lg A
11 ^a	160.4 ± 0.4	157.0 ± 0.4	31.4 ± 0.8	15.0
12 ^a	146.1 ± 1.3	142.4 ± 0.4	17.2 ± 2.5	14.3
34 ^b	139.8 ± 5.0	136.1 ± 5.0	- 7.1 ± 12.1	13.4
34 ^c	130.2 ± 3.3	126.9 ± 3.3	-18.0 ± 8.0	12.4
100 ^d	146.5 ± 7.5	142.4 ± 7.5	16.3 ± 13.4	14.1

^a[D₈]Toluol, Lit. ^{1b}); ^bC₆D₆; ^c[D₃]Acetonitril; ^dHexachlorbutadien bzw. C₆D₆ (eigene Messungen).

Diskussion des Mechanismus:

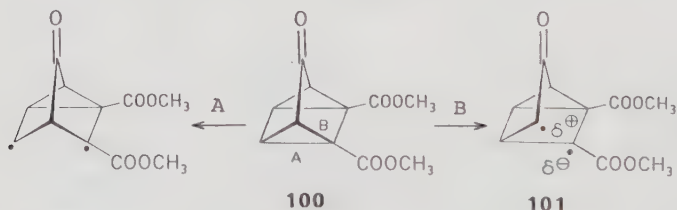
Mit der durch den relativ hohen Polymeranteil bedingten Einschränkung gelten für die Thermolyse von **34** die schon bei den Cyanmethylenquadricyclanen **28** angestellten Überlegungen, wonach in **34** die B-Spaltung zu **97** gegenüber der A-Spaltung zu **98** begünstigt ist. Von **97** führen plausible Wege zu den Produkten **83** und **21**.



Auch hier zeigen Kontrollversuche (vergl. folgenden Abschnitt), daß **83** bei 130 °C langsam in **21** übergeht ($t_{1/2}$ (130 °C) = 144 h), was im Hinblick auf die Halbwertszeit der Thermolyse von **34** ($t_{1/2}$ (130 °C) ca. 6 h) **83** als bevorzugte Vorstufe von **21** ausschließt, jedoch präparative Konsequenzen mit sich bringt (Abbruch der Thermolysereaktion nach ca. drei Halbwertszeiten). **21** selbst ist unter den Thermolysebedingungen stabil, so daß der relativ hohe Polymeranteil einen anderen Grund als die Zersetzlichkeit von **83** oder **21** haben muß. Auch eventuell gebildetes Tropon **77** ist dafür nicht verantwortlich zu machen, da es unter den Thermolysebedingungen stabil ist (Kontrollversuch). Das Fehlen von **77** als Pyrolyseprodukt wird durch den hohen Energieinhalt des Oxallyl-diradikals **99** ⁷²⁾ *) plausibel.

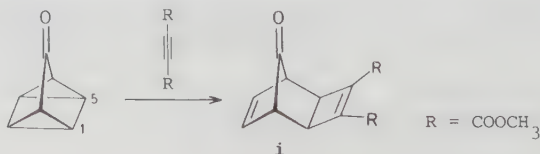
*) Fußnote siehe auf der nächsten Seite.

Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, kann man die Bevorzugung der B-Spaltung in **34** dahingehend erklären, daß - bei Übertragung des vom carbocyclischen Paar **11/12** her bekannten Einflusses der Estergruppen ^{1a)} - für die (radikalische) Spaltung der Bindung A in **34** eine Aktivierungsenergie von mindestens 159-168 kJ/mol (der der A-Bindung gegenüberliegende π -Akzeptor C=O sollte, wie die Werte von **100** und **12** zeigen, keine wesentliche zusätzliche Stabilisierung bringen) aufgewendet werden müßte, Bindung B aber im Vergleich zu **11** (hier ist die Aktivierungsenergie für die A-Spaltung 160.4 kJ/mol und für die B-Spaltung nach Abschätzungen von J. Werp ^{12e)} - in Anlehnung an H.-D. Martin und E. Hasselbach ⁷³⁾ - unter Verwendung neuer Bezugswerte (ΔH_f für **11**) 175 kJ/mol) durch die Carbonylgruppe realtiv stark (mindestens um 30-40 kJ/mol) destabilisiert bzw. Zwischenstufe **97** stabilisiert wird.



Daß dagegen in **100** durch den Estereinfluß (relative Destabilisierung der Bindung B) nicht auch und noch leichter Bindung B gespalten wird, ist unter der Annahme eines rein radikalischen B-Spaltungsmechanismus nicht zu verstehen. Ein partiell ionischer Charakter der Zwischenprodukte (durch **101** angedeutet; die positive Partiaalladung am estertragenden C-Atom ist energie-

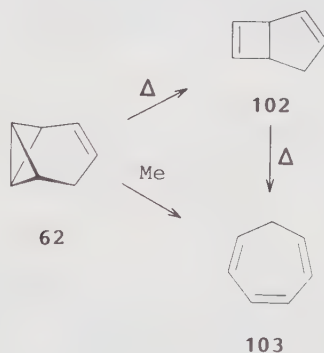
*) Wie J. Werp zeigt, werden bishomodienophile Partner an **34** nicht über **99** sondern im Sinne einer $[\pi_2s+\sigma_2s+\sigma_2s]$ -Reaktion spezifisch an C-1, C-5 (zu **1**) addiert ^{12e)}.



tisch ungünstig) - durch den bei **34** gemessenen Lösungsmiteleinfluß nicht unwahrscheinlich - könnte eine mögliche Erklärung dafür sein ^{*)}.

2.3. Valenzisomerisierungen des Tricycloheptenons

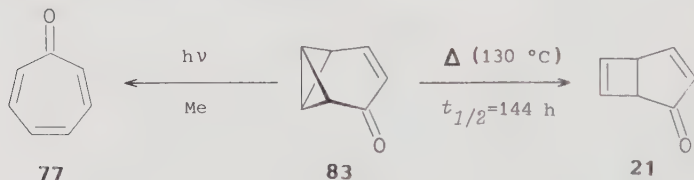
Thermisch ^{50,74,75)}, photochemisch ⁷⁶⁾ und auch metallkatalytisch ⁴⁵⁾ induzierte Valenzisomerisierungen von Bicyclo[1.1.0]butan-Verbindungen waren Gegenstand vieler Untersuchungen. So isomerisiert **62** thermisch einheitlich zu **102** ^{30a,75f)}, wofür neuere Befunde einen diradikalischen Zweistufenmechanismus fordern ⁷⁴⁾. Metallkatalytisch läßt sich eine Isomerisierung zu **103** erreichen ^{50c,51)}.



Unter Berücksichtigung dieser und der bei den Cyanmethylen-derivaten **40** erhaltenen Ergebnisse wurde das Isomerisierungsverhalten von Tricycloheptenon studiert. Eine Lösung von **83** in Acetonitril (ebenso in Benzol) bleibt bis 100 °C längere Zeit unverändert. Bei der Thermolysetemperatur des Quadricyclanons (130 °C) beobachtet man ein langsames Verschwinden, wobei mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 144$ h der Bicyclus **21** in nahezu quantitativer

^{*)} Die Tendenz der an Hand von Halbwertszeiten der Thermolyse von **28a** und **33** ($R^2 = R^3 = \text{COOCH}_3$) abgeschätzten Aktivierungsenergien (134-146 kJ/mol bzw. 105-113 kJ/mol) sowie die Lösungsmittelabhängigkeit sind ebenfalls mit dieser Erklärung vereinbar.

Ausbeute entsteht ^{*)}. **21** läßt sich nach Abdampfen des Lösungsmittels in einer anschließenden Vakuumdestillation rein erhalten. Es ist unter den Thermolysebedingungen stabil und isomerisiert erst bei Temperaturen oberhalb 350 °C zu Tropon ^{19b)}. Bei der sensibilisierten oder unsensibilisierten Belichtung isomerisiert **83** schnell und konkurrenzfrei zu **77** ($\sigma^2_s + \sigma^2_a$) ⁴⁹⁾. Gleichermäßen einheitlich ist die metallkatalysierte Isomerisierung. In etherischer Lösung ist die Umsetzung von **83** zu **77** bei Anwesenheit von 5 mol-% Silbertetrafluoroborat bei Raumtemperatur nach ca. 5 h vollständig. Tropon läßt sich chromatographisch oder destillativ in Ausbeuten von über 90% vom Silber-salz abtrennen. Analog verhält sich **83** in etherischer Lösung bei Zusatz von 5 mol-% des Komplexes $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$. Bei 60 °C ist nach ca. 5 h die Umsetzung zu **77** vollständig.



Nach D.M. Lemal ^{16a)} ist eine der photochemischen Umwandlung von Cyanmethylenquadricyclanen **28** direkt zu Heptafulvenen **39** analoge Photoisomerisierung des Quadricyclanons **34** nicht möglich. Die Wiederholung seiner Bestrahlungsversuche sowie eigene wei-

^{*)} Wie schon auf Seite 45 erwähnt, ist die Bildung von **21** bei der Thermolyse von **34** nur in untergeordnetem Maße auf eine Folgereaktion des Tricycloheptenons **83** zurückzuführen. Erst bei längerer Thermolysedauer ($t > 3t_{1/2}$) macht sich die Folgereaktion **83** → **21** auf die Ausbeute von **83** störend bemerkbar, was präparativ den Abbruch der Thermolysereaktion nach ca. 3 Halbwertszeiten fordert.

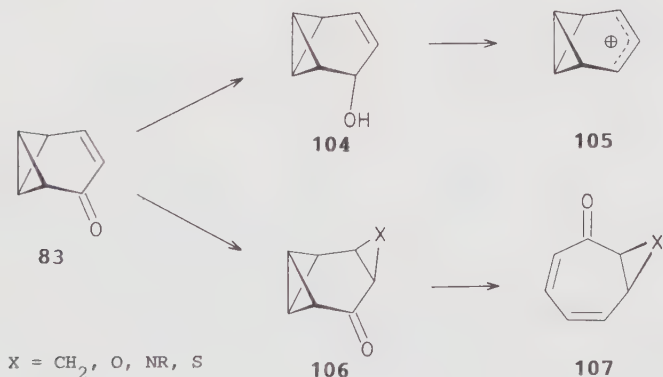
^{**)} In diesem Zusammenhang ist das Verhalten von **83** gegenüber BF_3 -Etherat erwähnenswert. Nach 24 h ist bei Zusatz von 3 mol-% BF_3 -Etherat (Wasserausschluß durch Molekularsieb) bei Raumtemperatur kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Dabei entstehen neben **21** vier weitere, noch nicht identifizierte Produkte, die laut Massenspektrum Isomere von **83** sind. Sicher ausgeschlossen werden kann die Bildung von **i**.



terführende Experimente (Bestrahlung in Acetonitril oder Aceton mit Pyrex-, Vycor- und Quarzfilter) zeigen, daß neben geringen Spuren Benzol nur hochmolekulare Verbindungen entstehen. Ein Hinweis auf mögliche andere, bisher nicht bekannte C_7H_6O -Isomere konnte in keiner Phase der verschiedenen Bestrahlungsversuche erhalten werden. Offensichtlich ist die bei **28** beobachtbare Isomerisierung an den semicyclischen Cyanmethylenchromophor gebunden.

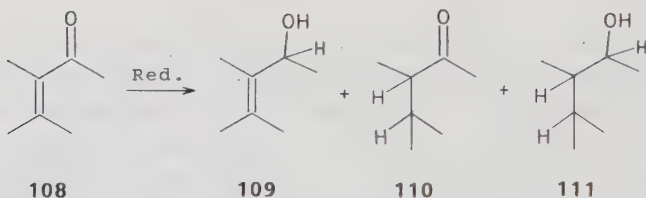
2.4. Umsetzungen mit **83**

Ein Ziel dieser Bemühungen war die Reduktion zum Alkohol **104**, der als Vorstufe für das bislang unbekannte tricyclische Kation **105** gelten konnte. Außerdem sollten Homoderivate des Typs **106** hergestellt werden, die einen Zugang zu den 2,3-Homotroponen **107** versprochen.

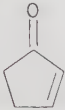
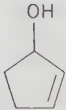


2.4.1. Tricycloheptenol

Die Reduktion von α,β -ungesättigten Ketonen **108** zu den entsprechenden α,β -ungesättigten Alkoholen **109** ist insofern problematisch, als diese bei Einsatz von Reduktionsmitteln wie Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid bei normalen Reaktionsbedingungen (Ether, Tetrahydrofuran, $0^\circ C$) zumeist von der Bildung des entsprechenden gesättigten Ketons **110** bzw. des gesättigten Alkohols **111** begleitet oder verdrängt wird ⁷⁷⁾.

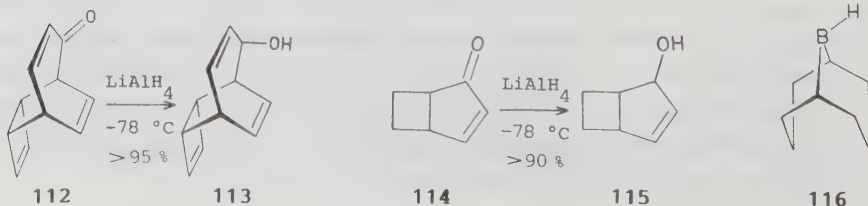


Tab. 4. Reduktion von Cyclopent-2-enon mit verschiedenen Reagenzien ⁷⁸⁾

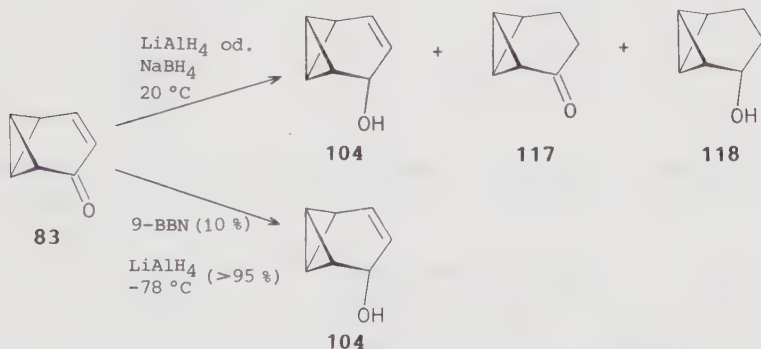
Reduktionsmittel	Produktverteilung [%]			
				
LiAlH_4 , THF, 0 °C	0.0	14.0	2.5	83.5
$\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, THF, 0 °C	0.0	0.0	11.2	88.8
NaBH_4 , EtOH, 78 °C	0.0	0.0	0.0	100.0
AlH_3 , THF, 0 °C	0.0	90.0	6.1	3.9
$i\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$, C_6D_6 , 0 °C	0.5	99.0	0.0	0.5
9-BBN ¹¹⁶⁾ , THF, 0 °C	0.0	100.0	0.0	0.0

Laut Tabelle 4 bietet sich das im Gegensatz zu Di-*i*-butylaluminiumhydrid bzw. Aluminiumhydrid leicht manipulierbare 9-Borabicyclononan **116** ⁷⁸⁾ als Reagenz für die Reduktion von **83** an.

Auch veränderte Reaktionsführung beim Einsatz klassischer Metallhydride ^{77a)} kann vorteilhaft sein. Eine von J.T. Groves ⁷⁹⁾ wie auch von H.C. Brown ^{77d)} angewandte Tieftemperaturvariante (Ether, -78 °C) der Reaktion der α,β -ungesättigten Ketone **112** bzw. **114** mit Lithiumaluminiumhydrid führte in quantitativer Ausbeute zu **113** bzw. **115**.



Erste Reduktionsversuche von **83** mit Natriumborhydrid brachten die erwarteten Komplikationen. Mit äquimolarem oder überschüssigem Hydrid (Ether, 0 °C, 10 min) erhält man ein chromatographisch nicht trennbares Gemisch dreier Verbindungen, bei denen es sich laut Roh-¹H-NMR-Spektrum um **104** und **117** ⁵²⁾ *) (variieren des Verhältnis, ca. 1:3) sowie um unumgesetztes **83** handelt. Überschüssiges Hydrid hat das völlige Verschwinden von **83** zu Gunsten von **117** und **118** ⁸⁰⁾ *) zur Folge. Günstiger ist 9-Borabicyclononan **116**; tropft man zu einer Lösung von **83** in Tetrahydrofuran bei 0 °C äquimolare Mengen **116** in Tetrahydrofuran und arbeitet nach 4 h unter Zugabe von 2-Ethanolamin chromatographisch (Aluminiumoxid bas., Ether/Pentan 7:3) auf, so wird allein **104** in einer Ausbeute von nur 10% eluiert; das Ethanolaminderivat von **116** sowie Polymermaterial bleiben auf der Säule zurück.



Die Tieftemperaturvariante der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion brachte letztlich den Erfolg. Reduziert man **83** in etherischer Lösung bei -78 °C mit einem drei- bis vierfachen Überschuß einer etherischen Lithiumaluminiumhydrid-Lösung und zerstört überschüssiges Hydrid nach 1 h mit Wasser, so erhält man nach Abtrennung der Aluminiumsalze in der anschließenden Vakuumdestillation den

*) **117** ⁵²⁾ und **118** ⁸⁰⁾ wurden durch Vergleich ihrer ¹H-NMR-Daten mit Literaturwerten identifiziert.

reinen Alkohol **104** in über 90% Ausbeute ^{*)}.

Die stark lichtbrechende, luft- und lichtunempfindliche, bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbare Flüssigkeit ist gegen Säuren extrem empfindlich. So ist Kieselgel als Säulenmaterial bei der Chromatographie ungeeignet. Verglichen mit **104** ist der aus dem Keton **117** dargestellte gesättigte Alkohol **118** ⁸⁰⁾ überraschend instabil.

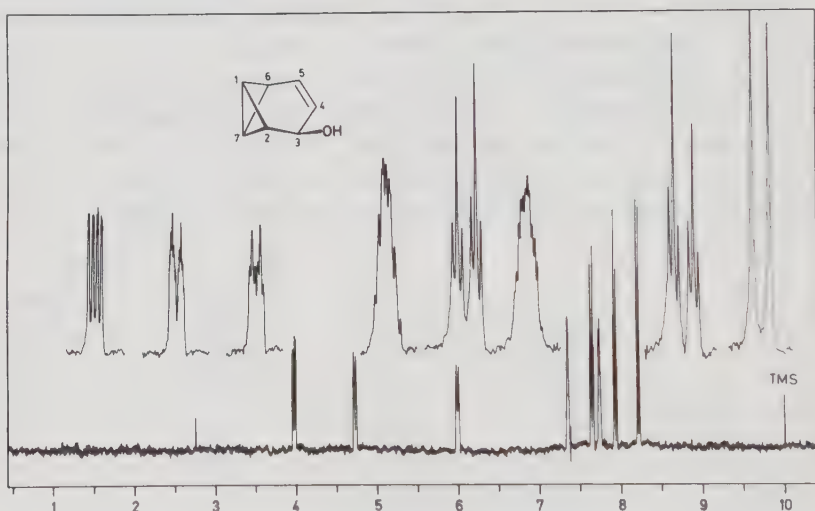
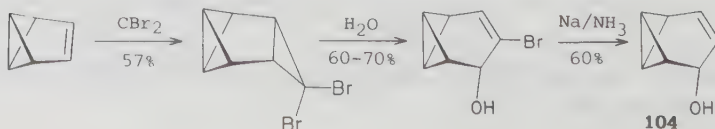


Abb. 14. ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von **104**

τ = 3.93 (ddd, 5-H), 4.69 (st.d, 4-H), 5.98 (st.d, 3-H), 7.34 (m, 2-H), 7.64 (ddd, 7-H), 7.73 (m, 6-H), 7.93 (ddd, 1-H), 8.40 (d, OH);
 $J_{1,2} = 2.6$, $J_{1,6} = 2.6$, $J_{1,7} = 10.5$, $J_{2,3} = 3.0$, $J_{2,4} = 1.0$, $J_{2,6} = 4.0$,
 $J_{2,7} = 2.6$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{3,5} = 1.0$, $J_{3,OH} = 9.0$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{4,6} = 1.0$,
 $J_{5,6} = 4.5$, $J_{6,7} = 2.6$ Hz.

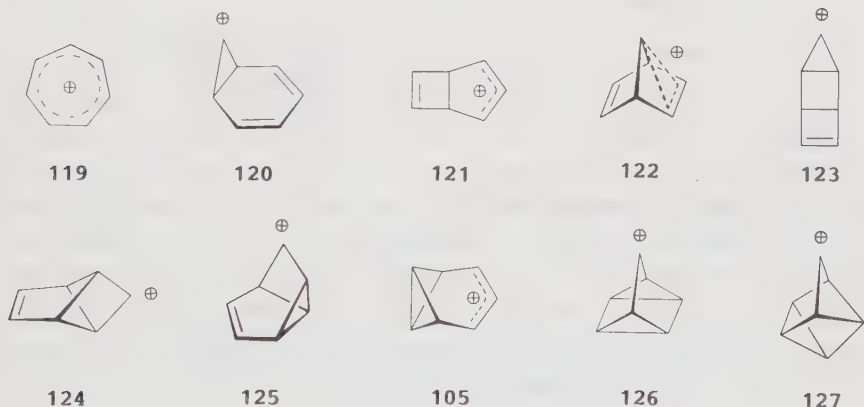
^{*)} Nach der Veröffentlichung dieser Ergebnisse hat M. Christl ⁸¹⁾ über einen weiteren, von Benzvalen ausgehenden Zugang zu **104** berichtet.



Die Struktur wird durch spektroskopische und physikalische Daten belegt. Die Zuordnung besonders der Signale von 1-H und 7-H im ^1H -NMR-Spektrum ist durch zusätzliche Experimente mit dem Verschiebungsreagenz Tris-(1,1,1,2,2,3,3-Heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octandionato)-europium(III) ($\text{Eu}(\text{fod}_3)^{82)}$ abgesichert.

2.4.2. Das Tricyclo[4.1.0. $0^{2,7}$]heptenyl-Kation

In der Reihe der C_7H_7^+ -Kationen **105** und **119-127** sind das monocyclische Ion **119**, die bicyclischen Ionen **121** und **122** und das tetracyclische Ion **126** bzw. deren Derivate eingehend untersucht⁸³⁾; obwohl Mitglied dieser Familie, blieb das Tricyclo[4.1.0. $0^{2,7}$]heptenyl-Kation **105** bislang unbekannt^{83e)}.



Im Hinblick auf die relativen Stabilitäten bzw. raschen Umwandlungsgeschwindigkeiten in dieser Reihe und die hohe Spannung in **105** (Spannungsenergie Bicyclo[1.1.0]butan = 272 kJ/mol)⁸⁴⁾ dürfte eine direkte Identifizierung von **105** problematisch sein; dies um so mehr, als die Wechselwirkung zwischen dem Allyl- und Bicyclobutanbaustein keinen sonderlich großen Energiegewinn bringt.

Die Wechselwirkung von LUMO 1A_2 des Allylkations ($\text{C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5$) mit dem HOMO 7A_1 des Bicyclo[1.1.0]butan-Ringes ($\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_6\text{-C}_7$)⁸⁵⁾ ist nichtbindend, mit dem "subjacent orbital" 1A_2 zwar bindend, energetisch aber weniger günstig. Diese Wechselwirkung $1\text{A}_2\text{-}1\text{A}_2$ ist für die im Tricycloheptenylsystem beobachteten Umlagerungen



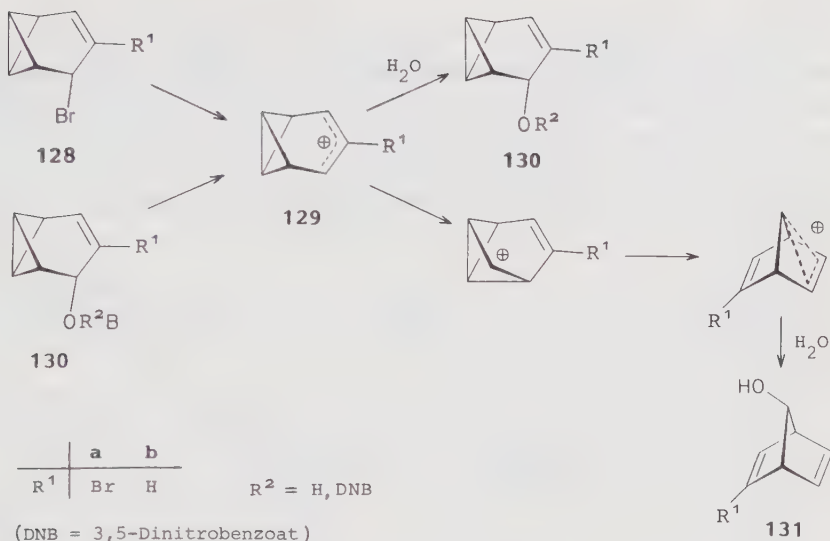
Abb. 15. Vergleich der Orbitalsequenzen von Bicyclobutan (R. Gleiter⁸⁵⁾ *) und Allylkation⁸⁶⁾

sicherlich mitverantwortlich. Dementsprechend bleibt unter Solvolysebedingungen das Gerüst **105** auch nur in stark nucleophilem Milieu erhalten: Nach Solvolyserversuchen von M. Christl⁸¹⁾ mit **128a** und **130a** ($R^2 = \text{DNB}$) - sie liefern in wässrigem Aceton (70°C) den Alkohol **130a** ($R^2 = \text{H}$) - ist **129a** beachtlich stabil. **105** (= **129b**) dagegen ist weniger beständig; **130b** ($R^2 = \text{DNB}$) solvolysiert im gleichen Medium unter denselben Bedingungen zu **130b** ($R^2 = \text{H}$) und Ditropylether, dem bekannten Folgeprodukt von **131b**⁸⁸⁾ **).

*) Rechnungen von H. Hogeveen⁸⁷⁾ ergeben für die beiden höchsten besetzten Orbitale und das tiefste unbesetzte die Sequenz $1A_2$ $7A_1$ $4B_1$ mit dem HOMO $7A_1$. Die darauf bezogenen energetischen Betrachtungen lassen eine stärkere Wechselwirkung erwarten.

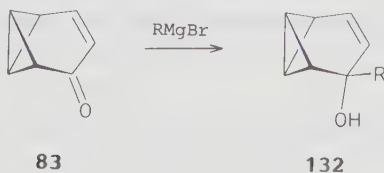
) Ähnliches Verhalten zeigt Tricycloheptanol **i (bzw. sein *p*-Nitrobenzoat) in wässrigem Aceton. Auch hier ist 7-Norbornenol **ii** einzig beobachtbares Produkt⁸⁰⁾.





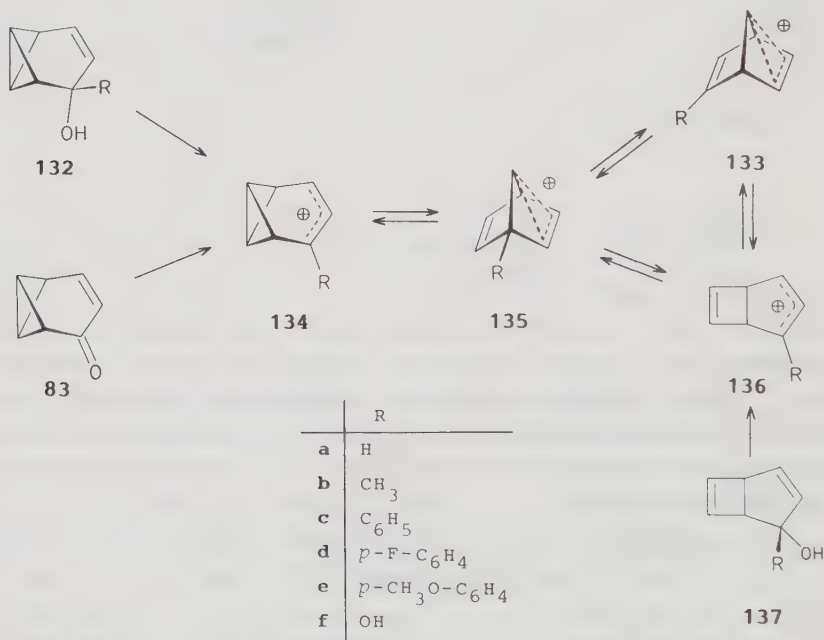
Versuche zur direkten NMR-spektroskopischen Charakterisierung von 105 bzw. seiner stabilisierten Abkömmlinge unter den Bedingungen "langer Lebensdauer" ⁸⁹⁾ wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. H. Volz und Dr. J.-H. Shin ⁹⁰⁾, Universität Karlsruhe, in Angriff genommen.

Hierzu wurden die Carbinole 132b-c nach Standardmethoden (*Grignard*) hergestellt (s. experimenteller Teil Seite 131). Es sind extrem säureempfindliche, farblose, kristalline Verbindungen, deren Strukturen durch die IR- (OH-Schwingung bei ca. 3300 cm^{-1}) und insbesondere durch die ^1H -NMR-Spektren (s. Abb. 50, 52, 54, 57) gesichert sind.



	R
a	H (104)
b	CH_3
c	C_6H_5
d	$p\text{-F-C}_6\text{H}_4$
e	$\gamma\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$
f	OH

Die Freisetzung der Carbeniumionen erfolgt durch langsames Zutropfen einer Lösung des entsprechenden Alkohols (bzw. Ketons) in $[D_2]$ Methylenchlorid zu einer stark gerührten, halbkristallinen Mischung von Fluorsulfonsäure (FSO_3H) und Sulfurylchloridfluorid (SO_2ClF) (2:1) in $[D_2]$ Methylenchlorid bei $-135\text{ }^\circ C$ *); diese Lösung wird in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt.



Das Carbinol **104** löst sich in FSO_3H/SO_2ClF bei $-135\text{ }^\circ C$ ohne sichtliche Zersetzung; in dem rasch registrierten ^1H -NMR-Spektrum sind nur die typischen Signale des Norbornadienyl-Kations **135a** ⁹¹⁾ nachweisbar. Auch geringe Anteile von **105** (= **134a**) hätten sich wegen der klaren Trennung einiger Signale (vergl. **134f**) erkennen lassen.

Unter den gleichen Bedingungen wird ausgehend von **132b** ^1H -NMR-spektroskopisch zuerst das 1-Methyl-norbornadienyl-Kation **135b**

*) Unter $-135\text{ }^\circ C$ ist aus Viskositätsgründen kein NMR-Spektrum mehr zu registrieren; bei $-140\text{ }^\circ C$ ist die Mischung fest.

registriert, welches - wie bekannt ⁹¹⁾ - zwischen -70 und -50 °C in das isomere Norbornadienyl-Kation **133b** umlagert. Intermediär sind Spuren von **136b** im Gleichgewicht mit **135b** und **133b** vorhanden. Eine analoge Zusammensetzung der Reaktionslösung weist das ¹H-NMR-Spektrum einer unter gleichen Bedingungen hergestellten Lösung des bicyclischen Carbinols **137b** im Temperaturbereich von -78 bis -50 °C aus ^{90,91)}.

In nicht unerwarteter Weise machen sich die Arylreste in den Carbinolen **132c-e** bemerkbar. Nach Ausweis der bei -120 °C registrierten ¹H-, ¹⁹F- bzw. ¹³C-NMR-Spektren liegen die Kationen **136c-e** neben geringen Anteilen (ca. 8%) von **133c-e** vor. Letztere verschwinden beim langsamen Erwärmen auf -75 °C. Die Kationen **136c-e** sind bis -20 °C stabil. Die Anwesenheit auch geringer Anteile (>1%) der tricyclischen Kationen **134c-e** kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

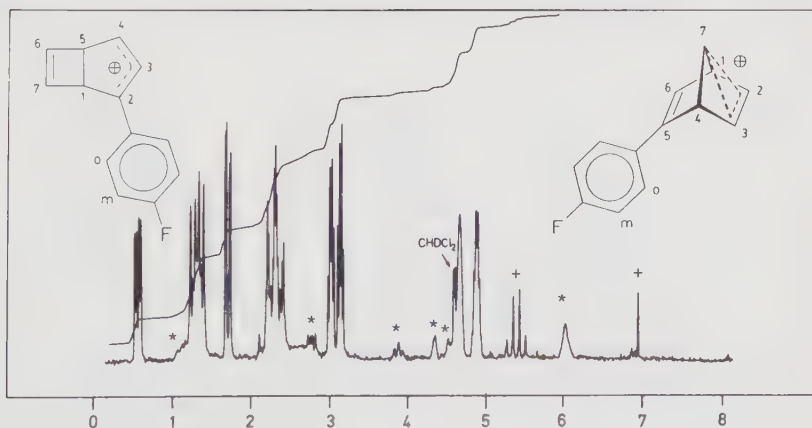


Abb. 16. ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, FSO₃H/SO₂ClF/CD₂Cl₂, bei -120 °C) von **136d** und **133d** (*) (+ = unidentifizierte Verunreinigungen)

T (136d) = 0.58 (m, 4-H), 1.2-1.45 (m, 2 H), 1.71 (m, 3-H), 2.15-2.5 (m, 2 H), 3.03 (m, 7-H), 3.15 (m, 6-H), 4.68 (m, 1-H), 4.89 (m, 5-H).

T (133d) = 1.0-1.3 (m, 2 H), 2.45-2.7 (m, 2 H), 2.7-2.85 (m, 2-H, 3-H), 3.89 (m, 6-H), 4.35 (m, 1-H (4-H)), 4.54 (m, 4-H (1-H)), 5.95-6.15 (m, 7-H).

Exemplarisch sei **136d** kurz besprochen: Das ^1H -NMR-Spektrum stimmt gut mit den von *S. Winstein*⁹¹⁾ für **136b** bzw. **136f** publizierten Daten überein. Die aus **137d** bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und aus **132d** erhaltenen Ionen sind identisch. Die ^{19}F -NMR-Signale von **132d** und **137d** weisen gegenüber **136d** einen $\Delta\delta$ -Wert von ca. 40 ppm auf.

Die bei der Protonierung des Ketons **83** in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$ entstandene, zwischen -120 und $-20\text{ }^\circ\text{C}$ stabile Spezies ist durch seine NMR-Daten eindeutig als das 3-Hydroxytricyclo[4.1.0.^{2,7}]hept-4-enylkation **134f** ausgewiesen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind fünf Signalgruppen zu erkennen, deren Multiplizität der bei **83** weitgehend gleicht.

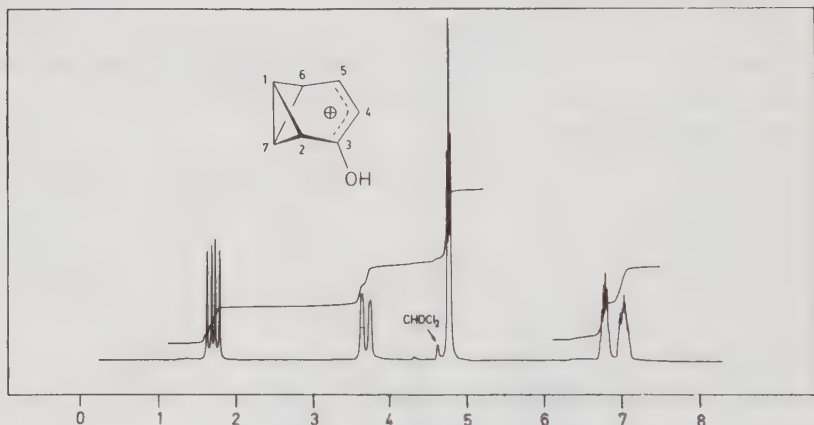


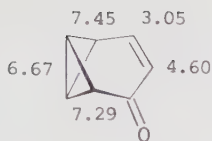
Abb. 17. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$) von **134f**

$\tau = 1.68$ (dd, 5-H), 3.67 (st.d, 4-H), 4.77 (dd, 1-,7-H), 6.78 (m, 2-H), 7.03 (m, 6-H);

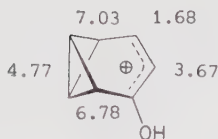
$J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 10.0$,

$J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.0$ Hz.

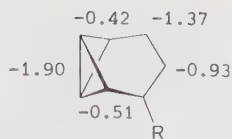
Der Vergleich der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebung von **83** und **134f** machen die mit der Protonierung verknüpfte Änderung besonders der Signale von 1-H/7-H bzw. C-1/C-7 deutlich, was auf eine Wechselwirkung der Bicyclobutan- mit der protonierten *s-trans*-Acrolein-Struktureinheit hindeutet.



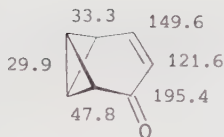
83



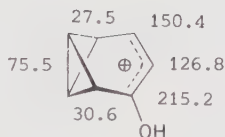
134f



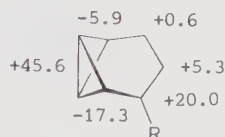
$$\Delta\tau = \tau_{\text{Kation}} - \tau_{\text{Keton}}$$



83



134f



$$\Delta\delta = \delta_{\text{Kation}} - \delta_{\text{Keton}}$$

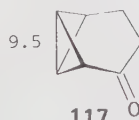
Ähnliche Effekte kann man beim Übergang **138**→**140** ($\Delta\delta = 45.9$ ppm) und **139**→**83** ($\Delta\delta = 20.4$ ppm) (nicht jedoch **139**→**62** oder **62**→**83**) auf eine Wechselwirkung der Bicyclobutanstruktureinheit mit dem Ethylen- bzw. *s-trans*-Acroleinsystem zurückführen.



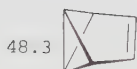
138



139



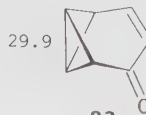
117



140



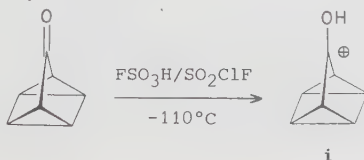
62



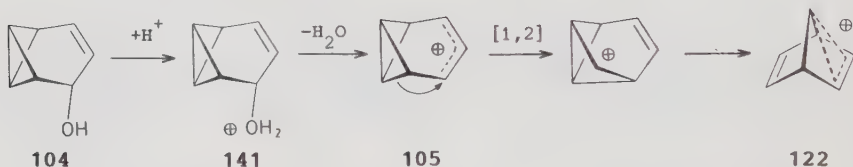
83

Der mit dem Auftreten der Kationen **133**–**136** manifestierte Substituenteneinfluß auf die Stabilität von **134** entspricht qualitativ den an **126** gemachten Beobachtungen ⁹²⁾: Auch **105** entzieht sich der direkten Identifizierung ^{*)}. Bei -130°C ist das Norbornadienyl-

*) Auch beim tetracyclischen Gerüst ist nur das hydroxysubstituierte Kation **i** ausreichend stabil ^{92b)}.



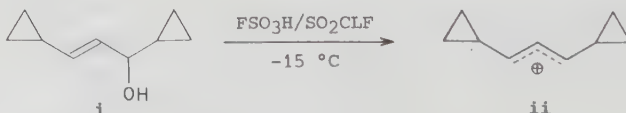
kation **122** einzig beobachtbares Produkt. Setzt man voraus, daß **105** Primärprodukt der Wasser-Eliminierung aus **141** ist, muß die Umlagerung zu **122** - sie kann am einfachsten durch eine [1,2]-Verschiebung einer der vier peripheren Bicyclobutanbindungen zum benachbarten kationischen Zentrum hin erklärt werden *) - sehr schnell sein **).



Eine Methylgruppe an C-3 (in **134b**) bringt keine ausreichende Stabilisierung. Hier ist bei -120°C das Norbornadienylkation **135b** Primärprodukt. Auch Arylgruppen (Phenyl-, *p*-Fluorphenyl- und *p*-Anisyl-) stabilisieren **134** ebenfalls nicht in dem Maße, daß es bei -120°C beobachtbar wäre. Hier sind die Bicyclen **136c-e** Endprodukte einer wahrscheinlich über Norbornadienylkationen laufenden Umlagerung. Erst bei massiver Verminderung des Elektronendefizits durch den Elektronendonorsubstituenten -OH an C-3 - was zugegebenermaßen auch den Charakter des tricyclischen Kations **105** drastisch beeinflusst ***) - wird die Triebkraft zur Skelettumlagerung ausreichend herabgesetzt. Das 3-Hydroxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kation ist für eine direkte Identifizierung hinreichend stabil.

*) Mechanistische Untersuchungen wurden von *H. Volz* in Angriff genommen.

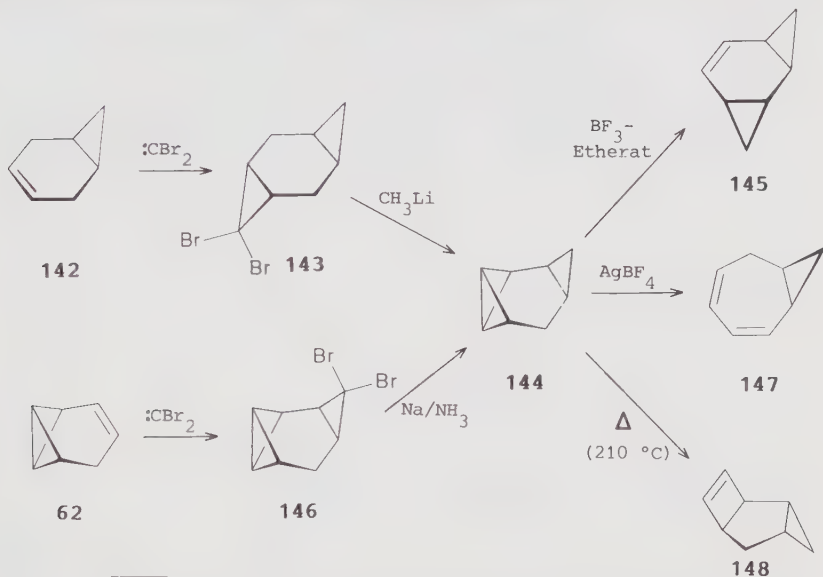
) Erwähnenswert in diesem Zusammenhang die Stabilität des aus **i erzeugten **ii** 93).



***) Fußnote siehe nächste Seite.

2.4.3. Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-6-on

Das tetracyclische Grundgerüst **144** wird nach *L.A. Paquette*⁹⁴⁾ sowie *M. Christl*⁹⁵⁾ aus **142** bzw. **62** über die Dibromcarbenaddukte **143** bzw. **146** gewonnen und geht Umlagerungen zu **145**, **147** und **148** ein.



*) Die Verminderung des Elektronendefizits durch Ladungsdelokalisation in Abhängigkeit vom Substituenten (Hydroxy-, Methyl- und *p*-Fluorphenylgruppe) wird durch den Vergleich der ^1H -chemischen Verschiebungen von **136b,d,f** mit **137b,d,f** deutlich.

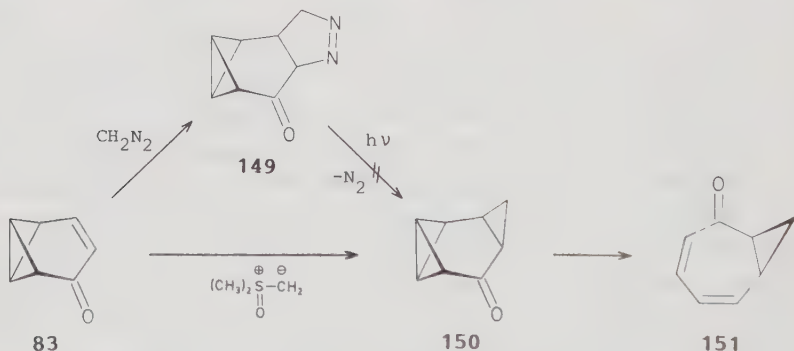
Tab. Vergleich der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen von **136b,d,f** und **137b,d,f**

136	1-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H
b (R = CH_3) ⁹¹⁾	4.88	1.90	-0.20	4.88	3.03	3.03
d (R = <i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$)	4.70	1.70	0.60	4.90	3.20	3.04
f (R = OH) ⁹¹⁾	5.27	2.97	0.87	5.48	3.39	3.17
137	1-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H
b (R = CH_3) ⁹¹⁾	6.75	4.53	4.08	6.45	3.40	3.85
d (R = <i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$)	6.45	4.36	3.70	6.22	3.26	3.78
fb (19b)	6.07	4.03	2.37	6.07	3.45	3.73
	$\Delta 1\text{-H}^a$	$\Delta 3\text{-H}$	$\Delta 4\text{-H}$	$\Delta 5\text{-H}$	$\Delta 6\text{-H}$	$\Delta 7\text{-H}$
b (R = CH_3)	-1.87	-2.63	-3.88	-1.57	-0.37	-0.82
d (R = <i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$)	-1.75	-2.66	-3.10	-1.32	-0.06	-0.74
f (R = OH)	-0.80	-1.06	-1.50	-0.59	-0.06	-0.56

a: $\Delta n\text{-H} = n\text{-H (136)} - n\text{-H (137)}$; b: Keton **21**

Das zugehörige Dicyanmethylen-derivat **69** wurde in Kapitel 1.6 beschrieben, das entsprechende Keton **150** sollte aus **83** darstellbar sein.

Analog zu **69** scheint die Reaktion mit Diazomethan ⁵³⁾ und anschließender Stickstoffeliminierung aus **149** ein - mit den Einschränkungen der bei der Photolyse von **68** beobachteten Nebenreaktionen ⁵⁴⁾ - gangbarer Weg zu sein. α,β -Ungesättigte Ketone lassen sich jedoch auch mit Dimethylsulfoxoniummethylen ⁹⁶⁾ gezielt an der C=C-Doppelbindung cyclopropanieren.



Versetzt man eine etherische Lösung von **83** bei 0 °C mit einer äquimolaren Menge Diazomethan in Ether, so ist laut DC nach zehn Minuten kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Nach mehrtägigem Stehen bei -20 °C sowie auch nach Einengen des Lösungsmittels läßt sich kein kristallines Produkt isolieren. Ein NMR-Spektrum konnte wegen der hohen Polymerisationstendenz des leicht gelblichen, öligen Rohprodukts nicht erhalten werden.

Bei der Bestrahlung des Diazomethanaddukts mit pyrex- oder vycor-gefiltertem Licht entstehen unabhängig vom Lösungsmittel (Ether, Acetonitril, Aceton) neben wechselnden Mengen Polymermaterial (ca. 50%) laut DC eine Vielzahl von Produkten (mindestens sechs), deren chromatographische Auftrennung nicht gelang. Man kann annehmen, daß die Komplikationen bei der Photolyse eintreten, da Konkurrenzaddukte zu **149** wenig wahrscheinlich sind.

Erfolgreich verlaufen die Versuche mit Dimethylsulfoxoniummethylid: Das aus Trimethylsulfoxoniumiodid und Natriumhydrid hergestellte Reagenz ⁹⁷⁾ addiert sich bei 0 °C innerhalb 3 h einheitlich an die cyclische Doppelbindung von **83**. Nach Hydrolyse und chromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Ether/Pentan 7:3) erhält man eine destillierbare, farblose Flüssigkeit (Sdp. 96 °C/2.6 mbar), bei der es sich auf Grund spektroskopischer Daten um das tetracyclische Keton **150** (Ausbeute 83%) handelt. Es ist gegen Luft und Licht beständig und läßt sich bei 0 °C längere Zeit aufbewahren.

Im 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum gelingen die vollständige Analyse und Zuordnung; hilfreich dabei ist der Vergleich mit **69** und die ⁵J_{4,8}-Kopplung von 1 Hz ^{*)}.

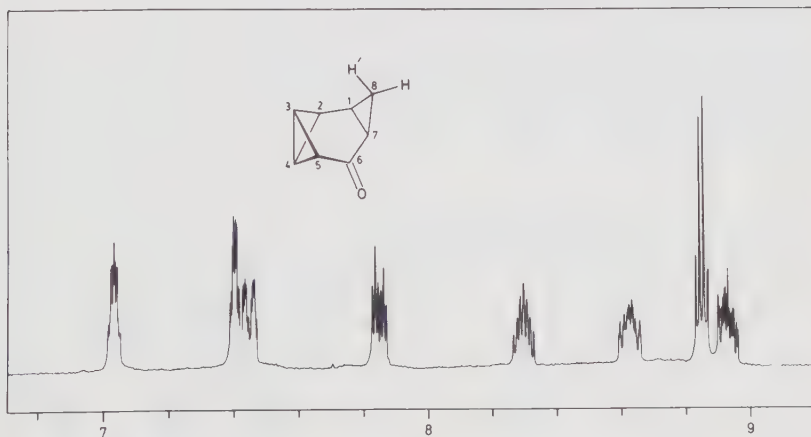
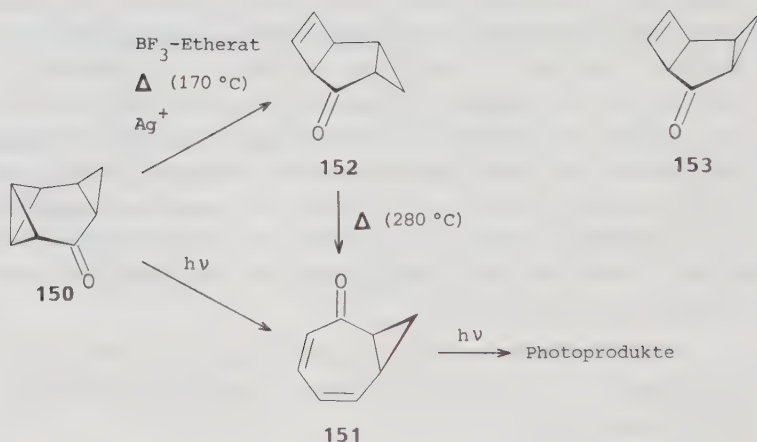


Abb. 18. ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von **150**

τ = 7.03 (m, 2-H), 7.40 (m, 5-H), 7.45 (ddd, 4-H), 7.85 (ddd, 3-H), 8.29 (m, 1-H), 8.63 (m, 7-H), 8.84 (m, 8'-H), 8.93 (m, 8-H);
 $J_{1,2} = 4.0$, $J_{1,7} = 7.0$, $J_{1,8} = 7.0$, $J_{1,8'} = 4.5$, $J_{2,3} = 3.0$, $J_{2,4} = 2.5$,
 $J_{2,5} = 3.0$, $J_{2,7} = 1.0$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{3,5} = 3.0$, $J_{4,5} = 2.5$, $J_{4,8} = 1.0$,
 $J_{5,7} = 1.0$, $J_{7,8} = 8.0$, $J_{7,8'} = 4.5$, $J_{8,8'} = 4.5$ Hz.

*) Vergl. Fußnote Seite 33.



In benzolischer Lösung isomerisiert **150** erst oberhalb 170 °C, dabei aber einheitlich zum destillierbaren, luft- und lichtunempfindlichen Tricyclus **152** (88%; Sdp. 95 °C/1.3 mbar).

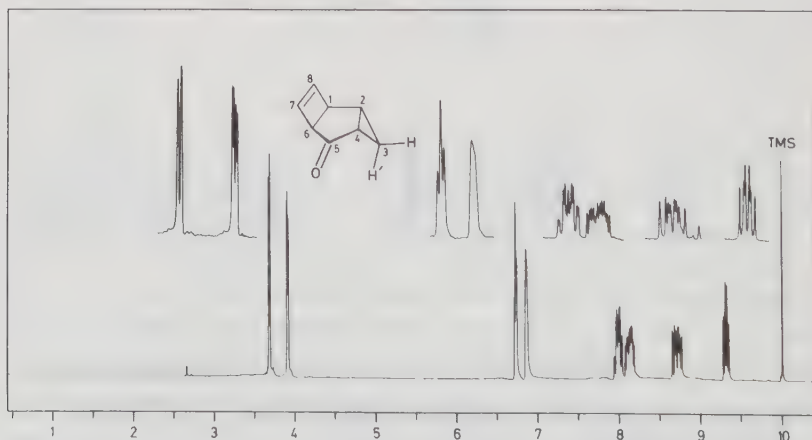


Abb. 19. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **152**

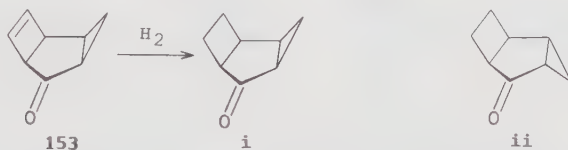
$\tau = 3.70$ (d, 8-H), 3.92 (dd, 7-H), 6.73 (dd, 1-H), 6.86 (m, 6-H), 8.00 (m, 4-H), 8.13 (m, 2-H), 8.72 (m, 3-H), 9.32 (m, 3'-H);
 $J_{1,2} = 1.2$, $J_{1,6} = 2.5$, $J_{1,8} = 1.0$, $J_{2,3} = 7.2$, $J_{2,3'} = 4.5$, $J_{2,4} = 4.8$,
 $J_{3,3'} = 4.8$, $J_{3',4} = 3.5$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,6} = 2.5$, $J_{6,7} = 0$, $J_{7,8} = 2.5$ Hz.

Die tricyclische Struktur sowie die *trans*-Geometrie ergeben sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Vergleich mit dem des bekannten *cis*-Tricyclus **153** ⁹⁸⁾ *).

150 läßt sich ebenfalls durch Silberionen isomerisieren. In benzolischer Lösung ist die Umlagerung zum *anti*-Keton **152** bei Anwesenheit von ca. 5 mol-% Silbertetrafluoroborat bei 60 °C nach zehn Stunden vollständig. Das Produkt fällt bei der destillativen Abtrennung vom Silbersalz quantitativ an. Die gleiche Umlagerung beobachtet man bei der Einwirkung katalytischer Mengen BF_3 -Etherat (Raumtemperatur, 24 h; 89%).

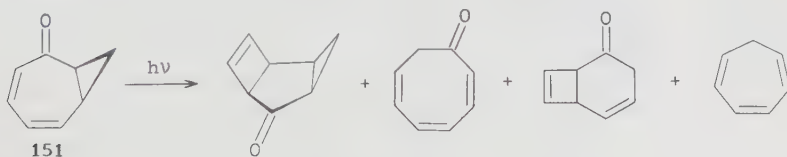
Die Photolyse des Ketons **150** führt unabhängig von den Bestrahlungsbedingungen (Pyrex- oder Vycorfilter, Ether, Acetonitril, Aceton als Lösungsmittel) zu einem komplexen, chromatographisch nicht trennbaren Produktgemisch ^{**)}. Die Uneinheitlichkeit kann auf die Photolabilität des als Primärphotolyseprodukt plausiblen **151** zurückgeführt werden ^{***)}. Bei keinem der bisherigen Isomerisierungsversuche des Ketons **150** konnten Hinweise auf den *cis*-Tricyclus **153** ⁹⁸⁾ oder auf Homotropen **151** ⁹⁹⁾ erhalten werden. **152** jedoch isomerisiert wie **153** ⁹⁸⁾ in der Gasphase bei 280 °C (Bombenrohr) zu **151** (Ausbeute 67%).

*) Die *cis*-Geometrie von **153** konnte durch Hydrierung zu **i** und dessen Vergleich mit den unabhängig davon stereospezifisch synthetisierten Tricyclen **i** und **ii** bewiesen werden ⁹⁸⁾.



) Ein DC-Vergleich des Produktgemisches mit dem bei der Belichtung von **149 erhaltenen läßt den Schluß zu, daß dort **150** aufgetreten sein muß.

) Die Belichtung von **151 ergibt nach L.A. Paquette ⁹⁸⁾ unter verschiedenen Bedingungen vier Produkte in wechselnder Zusammensetzung.



2.4.4. Versuche zur Darstellung von Octabisvalen und Octavalen

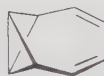
Von den zwanzig möglichen $(CH)_8$ -Isomeren ⁵⁶⁾ des Cyclooctatetraens (COT) **154** sind drei der Kohlenwasserstoffe Bicyclo[1.1.0]butanderivate *).



154



155



156



157

Der Tetracyclus **155** konnte von *J. Meinwald* ¹⁰³⁾ aus Benzvalen synthetisiert werden, der Tricyclus **156** ("Octavalen") sowie der Pentacyclus **157** ("Octabisvalen") - das höchst gespannte Isomer des Cyclooctatetraens und formal das Dimere des Tetrahedrans - sind bislang unbekannt **).

*) Bisher sind zehn Isomere bekannt:



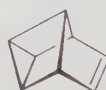
Lit. 101)



Lit. 102)



Lit. 103)



Lit. 104)



Lit. 105)



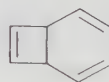
Lit. 106)



Lit. 107b,c)



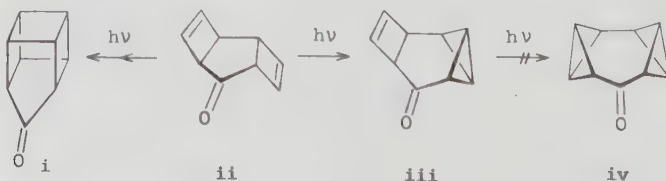
Lit. 108)

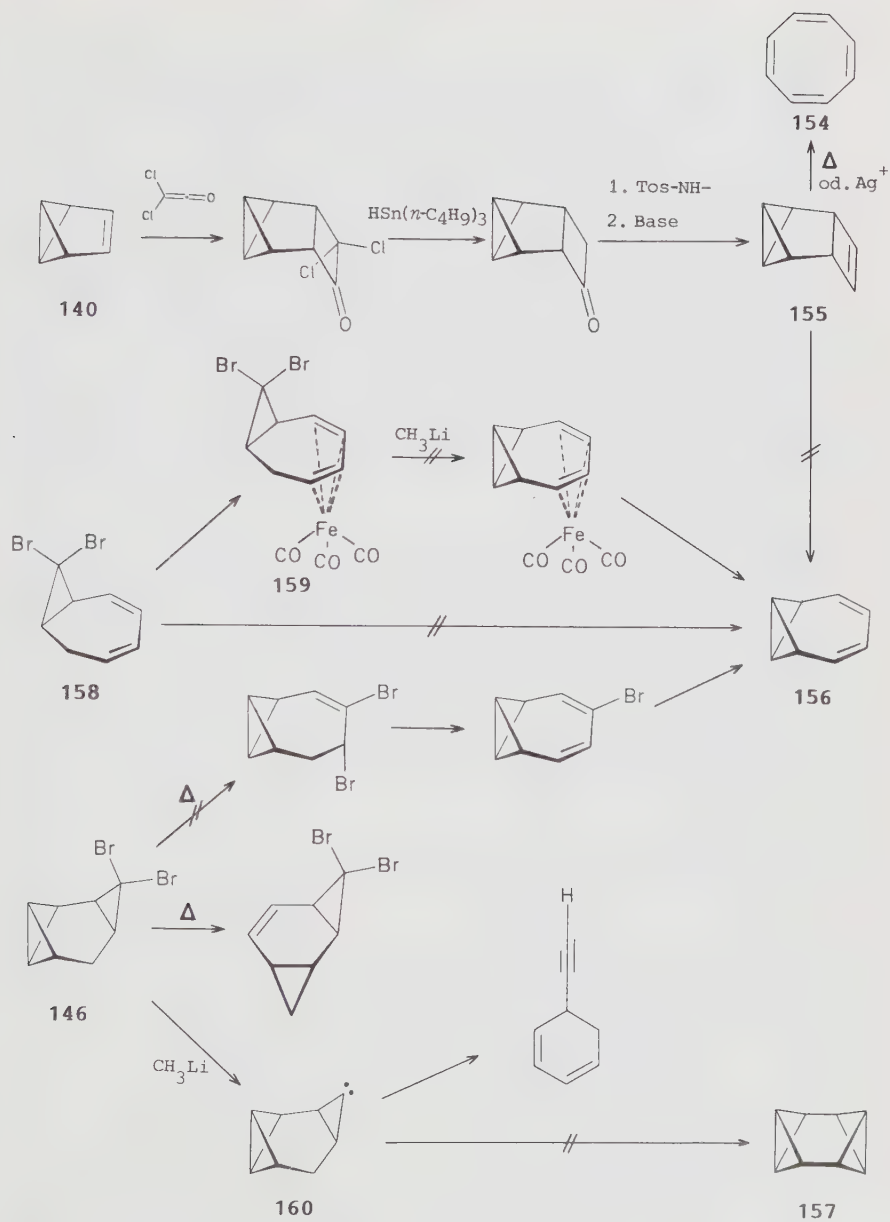


Lit. 107a,b)



) Die zu **155 C=O-homologe Verbindung **iii** konnte durch Belichten von **ii** erhalten werden ^{100a)}. Eine Weiterreaktion zu **iv** wurde nicht beobachtet. Von einer anderen Photoisomerisierung von **ii** wird ebenfalls berichtet ^{100b)}.

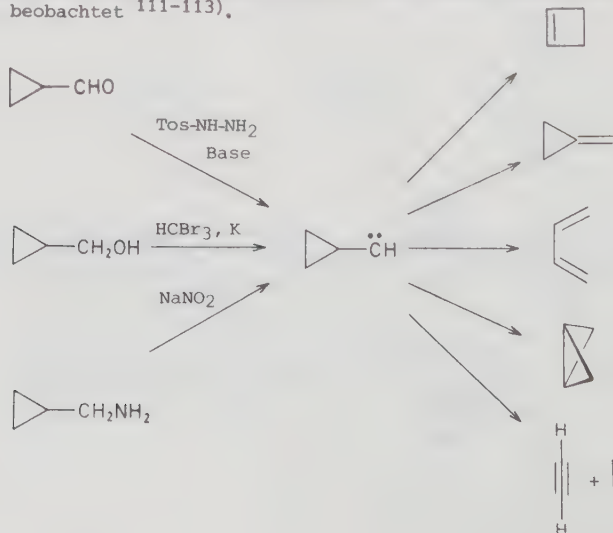




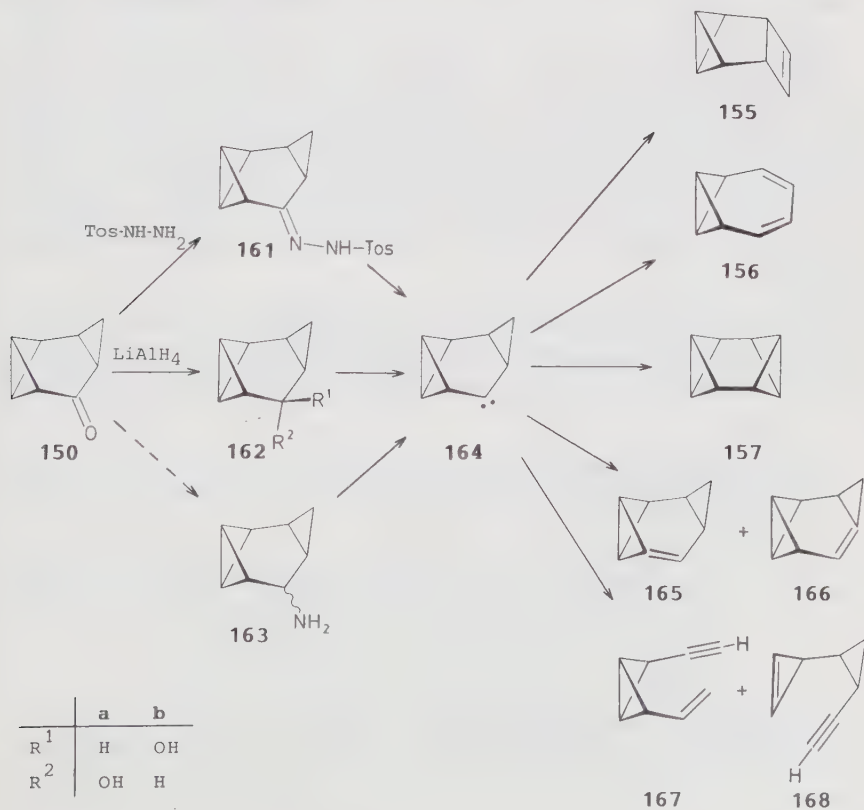
Erste Versuche von *P.J. Van Vuuren* ¹⁰⁹⁾ zur Darstellung des Octavalens **156** aus **158** bzw. dessen Eisentricarbonylkomplexes **159** blieben ebenso erfolglos wie die Gasphasenthermolyse von **155** ¹⁰⁰⁾ und neuere Ansätze von *L.A. Paquette* ¹¹⁰⁾ ausgehend von **146**. Über die tiefgreifende Bindungsumordnung des Carbens **160** - einer potentiellen Vorstufe von **157** - berichteten kürzlich *M. Christl* ⁹⁵⁾ und ebenfalls *L.A. Paquette* ^{94b)}. Mit dem Keton **150** bzw. seinen Derivaten **161-163** war nun die Möglichkeit eröffnet, das zu **160** isomere Carben **164** herzustellen, von dem auf Grund der von *H.M. Frey* ¹¹¹⁾, *H. Schechter* ¹¹²⁾ und *K.B. Wiberg* ¹¹³⁾ durchgeführten Untersuchungen des Cyclopropylcarbens ^{*}) erwartet werden konnte, daß die Insertion zu **157** (oder **156**) unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen gegenüber Konkurrenzreaktionen eine reelle Chance hat.

Die Darstellung des Tosylhydrazons **161** gelingt nach herkömmlicher Methode ¹¹⁴⁾ aus dem Keton **150** und äquimolaren Mengen *p*-Tosylhydrazin in möglichst wenig Ethanol, wobei alle spektroskopischen Daten (Abb. 61 und 62) des dabei anfallenden kristallinen Produkts die Struktur bestätigen.

^{*}) In Abhängigkeit vom Ausgangsprodukt bzw. den zur Carbenerzeugung angewandten Reaktionsbedingungen werden fünf verschiedene Stabilisierungswege beobachtet ¹¹¹⁻¹¹³⁾.



Unterwirft man das mit Natriummethylat kristallin erhaltene Natriumsalz von **161** der Thermolyse in den von *L. Friedman* und *H. Schechter*¹¹²⁾ vorgeschlagenen Lösungsmitteln (Diglykoldiethylether, Ethylenglykol) bei verschiedenen Temperaturen (120-160 °C), so läßt sich nach der Entwicklung der geforderten Menge Stickstoff in nur 10% Ausbeute (Rest: Polymermaterial) ein Gemisch hochzersetzlicher Verbindungen isolieren, in dem laut Roh-¹H-NMR-Spektrum die Kohlenwasserstoffe **155-157** mit Sicherheit nicht enthalten sind. Auch die photochemische Variante zur Freisetzung des Carbens **164** aus dem Natriumsalz von **161** brachte kein besseres Ergebnis. Das Roh-¹H-NMR-Spektrum des Photolysats (mindestens fünf Produkte) weist keine für die Kohlenwasserstoffe **155-157** erwarteten Signale auf.



Die Alkohole **162a** (*trans*) und **162b** (*cis*) entstehen bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (20 °C) von **150** in nahezu quantitativer Ausbeute als chromatographisch nicht trennbares 4:1-Gemisch (die Strukturzuordnung ist im 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 63) möglich)).

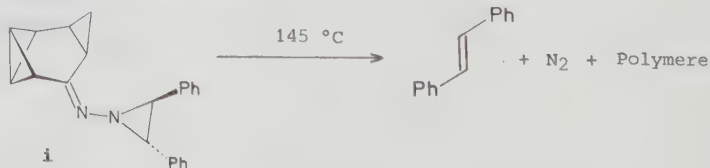
Bei der alkalischen Deoxygenierung ¹¹⁵⁾ der entsprechenden Alkoholate (Gemisch; mit Kalium in Tetrahydrofuran dargestellt) mit Bromoform lassen sich außer den Ausgangsalkoholen **162** (ca. 40%) nur Polymere isolieren.

Versuche zur Darstellung bzw. Diazotierung des Amins **163** stehen noch aus *).

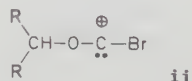
Die Stickstoff-Entwicklung bei der Pyrolyse der Natriumsalze von **161** macht die intermediäre Bildung von **164** wahrscheinlich. Das Ausbleiben der CH-Insertion (zu **157**) und auch einer Umlagerung zu **156** oder **155** läßt sich im Licht der Versuche von W.R. Dolbier mit **169** ¹¹⁷⁾ bzw. **171** ¹¹⁸⁾ verstehen. Bei der Pyrolyse der entsprechenden Natriumsalze werden ausschließlich **170** bzw. **172** nachgewiesen. Ein analoger Reaktionsverlauf bei **164** würde zu **167** und **168** führen; Instabilität bzw. Polymerisationstendenz dieser und möglicher Folgeprodukte wären eine Erklärung für den hohen Polymeranteil.

Bei der alkalischen Deoxygenierung der Kaliumsalze der Alkohole **162** erfolgt der Angriff des intermediär auftretenden Dibromcarbens **) möglicherweise nicht am Sauerstoff, sondern am Bicyclo-

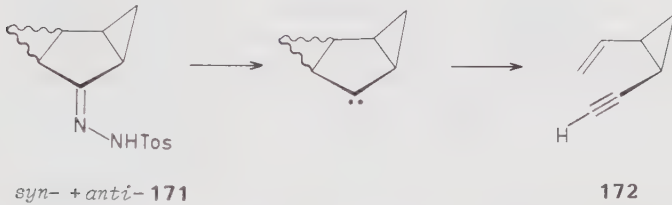
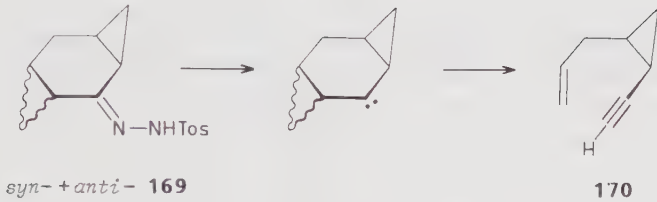
*) Nach vorläufigen Befunden führt die Thermolyse von **i** (Eschenmoser-Variante ¹¹⁶⁾ zur Erzeugung des Carbens **164**) nur zu Stilben und Stickstoff als beobachtbare Thermolyseprodukte.



) Dibromcarben sowie die Spezies **ii werden als Zwischenprodukte diskutiert ¹¹⁵⁾.



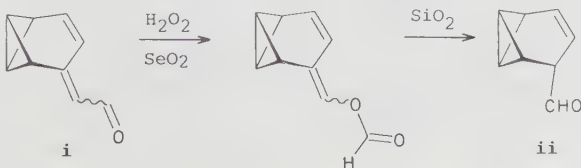
butangerüst (vergl. Lit. ¹¹⁹⁾).



Neben den bisher untersuchten Synthesewegen zu **157** - der Carben-C-H-Insertion in **160** und **164** - sind zwei weitere denkbar: Die Carben-Olefin-Addition in **173** ¹²⁰⁾ *) sowie die reduktive Kupplung in **174** ¹²²⁾. In beiden Fällen sollte die Zahl der Konkurrenzreaktionen kleiner sein als bei **160** und **164**.



*) Nach ersten Befunden ist **ii**, Vorstufe zu **173**, aus dem in Teil II synthetisierten **i** zugänglich (Methode nach F. Nakatsubo ¹²¹⁾).

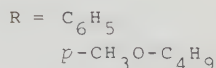
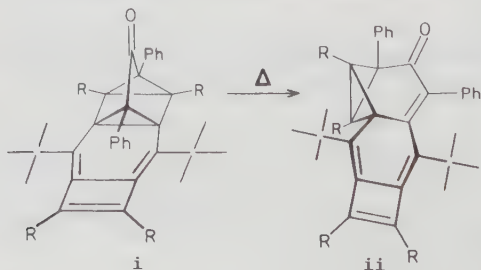


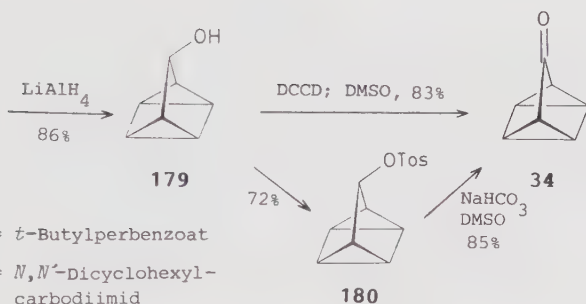
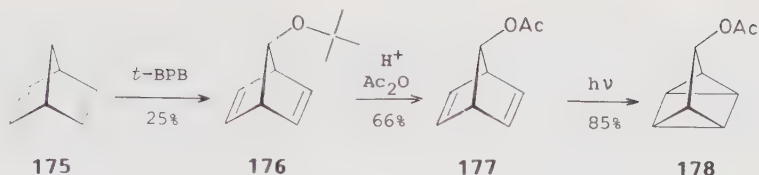
2.5. Anmerkungen

Die an cyansubstituierten Methylenquadricyclanen **28** entdeckte Tetracycloheptan-Tricyclohepten-Umlagerung findet auch beim Quadricyclanon **34** *) - wenn auch mit verminderter Selektivität - statt und liefert das präparativ und theoretisch interessante Tricycloheptenon **83** in Ausbeuten von ca. 40%.

Die präparative Brauchbarkeit einer Synthese, besonders im Hinblick auf eine eingehende Untersuchung des chemischen Verhaltens des Produkts und dessen Verwendung als Schlüsselsubstanz für weitere Synthesen hängt entscheidend von der Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte ab. Das als Edukt für **83** dienende Quadricyclanon **34** konnte erstmals von *P.R. Story* ^{19a)} nach der Reaktionssequenz $175 \rightarrow 176 \rightarrow 177 \rightarrow 178 \rightarrow 179 \rightarrow 34$ - wegen der Säurelabilität des Reaktionsprodukts in dem kritischen Oxidationsschritt $179 \rightarrow 34$ in mäßiger Ausbeute - hergestellt werden. Eine Modifizierung der Oxidation von *D.M. Lemal* ^{16a)} brachte keine Verbesserung (30%). Eine beachtliche Optimierung gelang *P.G. Gassmann* ^{16b)} mit **180** als Zwischenprodukt. Das bislang präparativ ergiebigste Verfahren wurde von *R.W. Hoffmann* und *R. Hirsch* ^{19c)} ausgearbeitet (Pfitzner-McFate-Oxidation). Unter Einbeziehung weiterer Verbesserungen besonders der vorhergehenden Syntheseschritte durch *R.H. Riekey* ¹²⁴⁾, *W. Friedrichsen* ^{19e)} sowie eigener Optimierungsversuche können bei einem Zeitaufwand von acht Tagen 80 g Quadricyclanon herge-

*) Kürzlich konnte *F. Toda* ¹²³⁾ zeigen, daß das hochsubstituierte Quadricyclanon **i** thermisch zu **ii** isomerisiert. Das Substitutionsmuster in **ii** ist mit dem bei **34** angenommenen Mechanismus vereinbar.





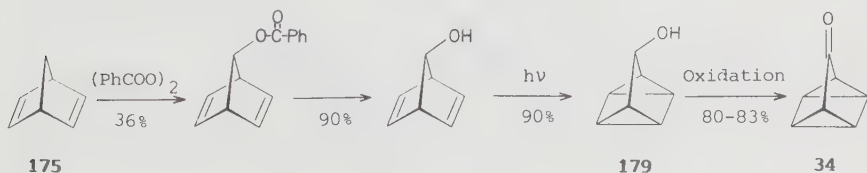
t-BPB = *t*-Butylperbenzoat

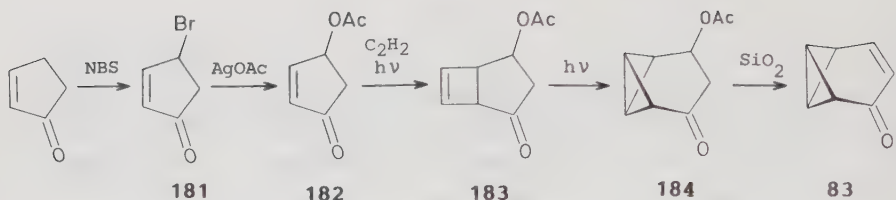
DCCD = *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

stellt werden ^{*)}. Mit 80 g Quadricyclanon bringt die in vier Chargen à 20 g durchgeführte Thermolyse innerhalb weiterer fünf Tage (unter Wiederverwendung des unumgesetzten, bei der Chromatographie anfallenden **34**) ca. 28-32 g (35-40%) Tricycloheptanon.

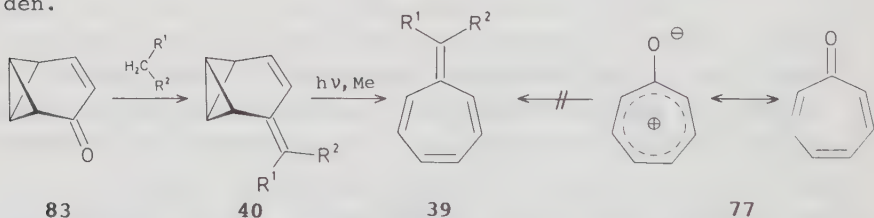
Nach der vorläufigen Veröffentlichung dieser Ergebnisse wurde von I. Murata ¹²⁶⁾ ein weiterer Zugang zu **83** gefunden. Ausgehend von **182** ¹²⁷⁾, welches aus Cyclopentadien in vier Stufen (über **181**) zugänglich ist, wird das Tricycloheptangerüst nach J. Ipaktschi ⁵²⁾ aufgebaut (Photolyse von **182** in acetylengesättigtem Aceton bei -78 °C (max. 3 g) und Photoisomerisierung zu **184**); die anschließende Eliminierung erfolgt bei der Chromatographie an Kieselgel (61% bezogen auf **183**; max. 350 mg pro Ansatz).

*) Von einer weiteren Verbesserung der Quadricyclanon synthese aus Norbornadien wurde erst kürzlich berichtet ^{19e,125)}.

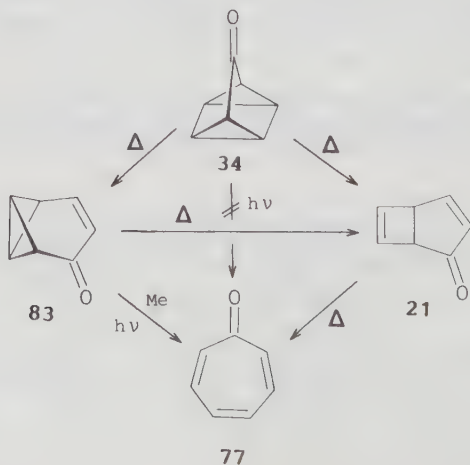




Leichtigkeit und Einheitlichkeit der photochemischen wie auch metallkatalysierten Isomerisierung von **83** zu Tropon **77** machen **83** als "maskiertes Tropon" wertvoll; bei besserer Carbonylaktivität kann es eher als Tropon zum Aufbau von Heptafulvenen Verwendung finden. Beispielhaft hierfür war schon die photochemische und metallkatalysierte Umlagerung der Cyanmethylenderivate **40** zu den Heptafulvenen **39**. **40a** kann nicht nur aus **28a**, sondern auch durch Kondensation von **83** mit Malodinitril hergestellt werden.



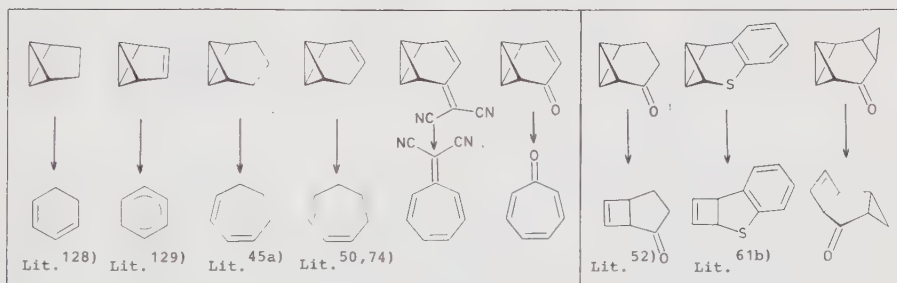
Im folgenden Schema sind die von **34** ausgehenden Isomerisierungswege zusammengefaßt:



Der Wert von **83** für weiterführende Synthesen konnte mit **104** und **150** demonstriert werden: Der aus **83** mit Lithiumaluminiumhydrid (Tieftemperaturvariante) darstellbare Alkohol **104** sowie die durch Grignard-Reaktion erhaltenen Carbinole **132** ermöglichen eine Abschätzung der Stabilität des tricyclischen Kations **134**.

Der Aufbau von **150** gelingt durch das für die Cyclopropanierung von α,β -ungesättigten Ketonen übliche Dimethylsulfoxoniummethylid. Bei thermischer Belastung isomerisiert es zu **152**, das unter drastischeren Bedingungen weiter zu **151** umlagert. Abweichend von

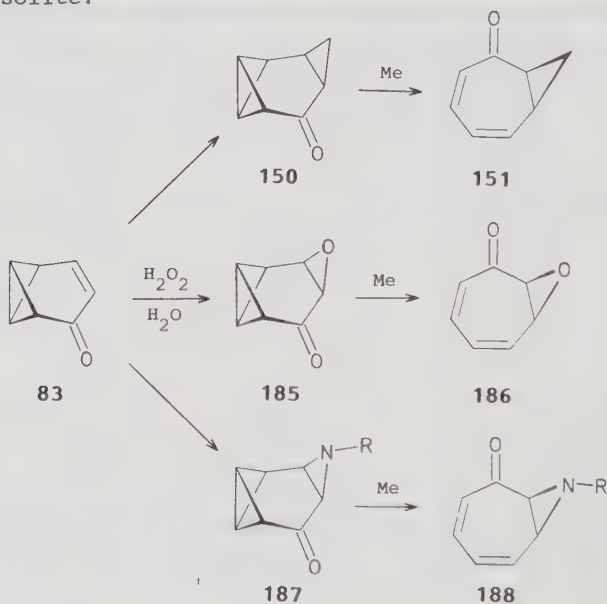
Tab. 5. Silberkatalysierte Isomerisierung verschiedener Bicyclobutan-derivate



bisherigen Ergebnissen, nach denen Bicyclobutan-Derivate mit Silbersalzen glatt die entsprechenden Butadienderivate ergeben (Tabelle 5), isomerisiert **150** silberkatalysiert zu **152**. Dieses Verhalten läßt sich so erklären, daß das elektrophile Metallion (Ag^+) statt des Bicyclo[1.1.0]butanrings den nucleophileren Carbonylsauerstoff¹³⁰⁾ (Thioetherschwefel in Tabelle 5) attackiert. Die Isomerisierung von **150** mit der Lewis-Säure BF_3 -Etherat als Katalysator läuft möglicherweise auch über eine solche kationische Spezies ab.

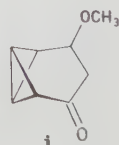
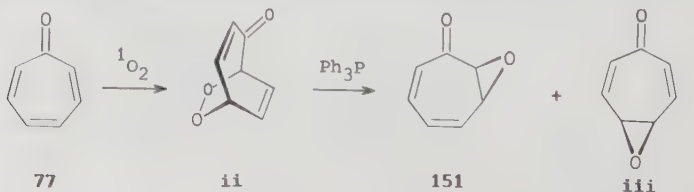


Mit der erfolgreich durchlaufenen Sequenz **83**→**150**→**151** wurde ein neues Syntheseprinzip eröffnet, das z.B. über **185** - es ist nach eigenen und von W. Seppelt³¹⁾ weitergeführten Versuchen aus **83** mit wässrigem Wasserstoffperoxid^{*)} darstellbar - bzw. **187** erste Versuche zu dessen Darstellung wurden von K.-H. Müller¹³²⁾ unternommen - zu den bislang schwer zugänglichen bzw. nicht bekannten, präparativ wertvollen 2,3-Heterohomotropenen **186**^{**)} und **188** führen sollte.



*) Mit methanolischem Wasserstoffperoxid ist **i** einziges Produkt.

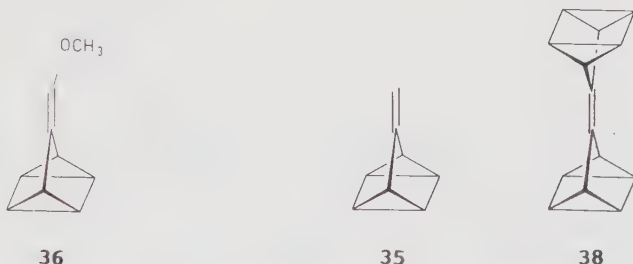
) Die Troponmonoepoxide **186 und **iii** entstehen bei der Behandlung des Singulett-Sauerstoffaddukts **ii** mit Triphenylphosphin in mäßigen Ausbeuten¹³³⁾.



3. Thermolyse von Methylenquadricyclan und Biquadricyclanyliden

3.1. Einleitung

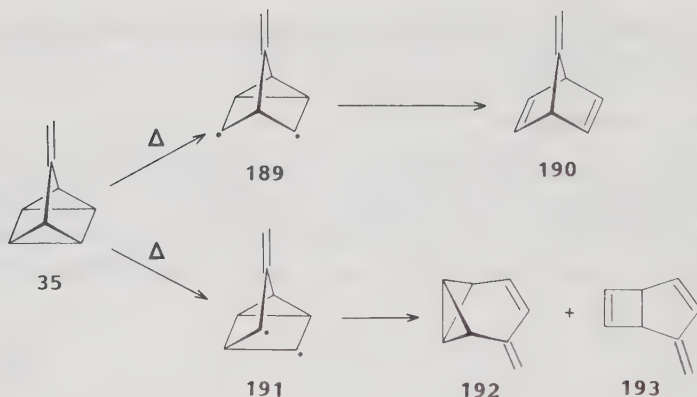
Das Thermolyseverhalten der Cyanmethylenquadricyclane und des Quadricyclanons hat die Frage aufgeworfen, ob eine gleichartige Isomerisierung auch bei einfachen Methylenquadricyclanen bzw. 8-donorsubstituierten Derivaten beobachtet werden kann.



Von dem einzigen bisher untersuchten elektronendonorsubstituierten Methylenquadricyclan **36** (*K.-H. Lehn*²³⁾) war bekannt, daß es sich ab 150 °C unidentifiziert (Polymere) zersetzt. Mit dem unsubstituierten Methylenquadricyclan **35**²¹⁾ und dem Biquadricyclanyliden **38**²³⁾ waren zwei weitere, im Tetracyclus unsubstituierte Vertreter bekannt, deren Thermolyseverhalten klärende Hinweise über die Abhängigkeit der Tetracycloheptan-Tricyclohepten-Umlagerung von den C-8-Substituenten liefern könnte.

3.2. Thermolyse von Methylenquadricyclan

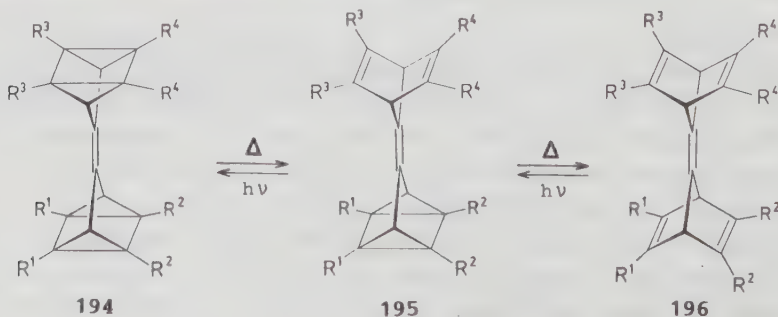
35 wurde von *R.W. Hoffmann*^{21a,c)} und auch von *L.A. Paquette*^{21b)} aus **34** und Triphenylmethylenphosphoran synthetisiert. Nach Abgaben der Autoren läßt es sich bei 143 °C unzersetzt destillieren. Entsprechende eigene Versuche bestätigen die Thermostabilität: Beim Erwärmen einer Lösung von **35** in Acetonitril auf 170 °C verschwindet das Ausgangsprodukt langsam ($t_{1/2} = 330$ min); dünn-schichtchromatographisch sowie ¹H-NMR-spektroskopisch wird neben Polymeren Methylenbornadien **190** (ca. 35%) nachgewiesen; letzteres ist unter den Thermolysebedingungen längere Zeit stabil.



Durch das Auftreten von **190** wird die A-Spaltung in **35** angezeigt. Für den relativ hohen Polymeranteil kann die partielle Zersetzung des diradikalischen Zwischenprodukts **189**, aber auch die Instabilität bzw. Polymerisationstendenz von **191** oder **192** und **193**, den Folgeprodukten der - zur A-Spaltung konkurrierenden - B-Spaltung verantwortlich sein.

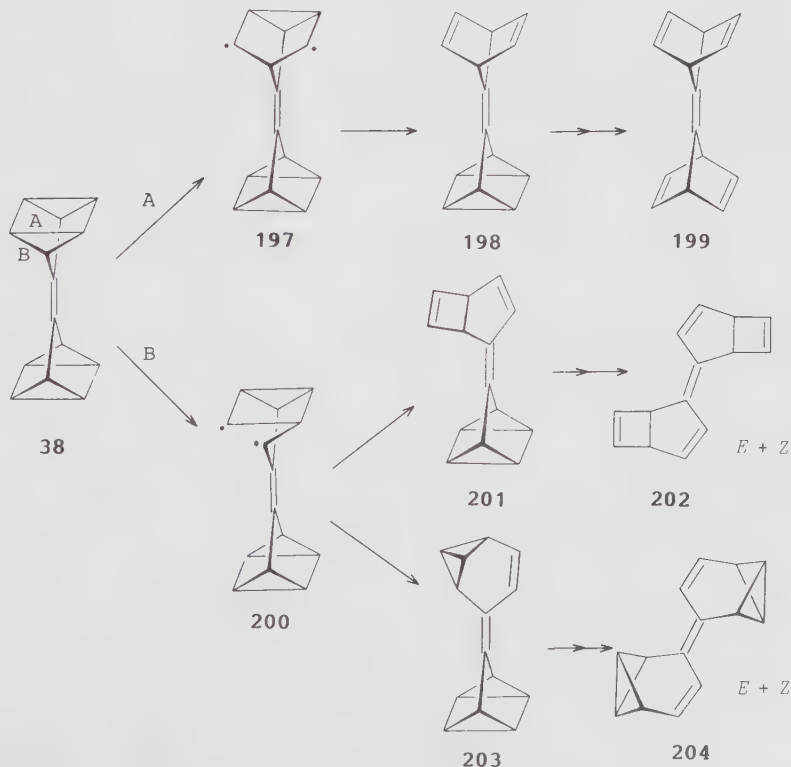
3.3. Thermolyse von Biquadricyclanylidin

Verbindungen mit dem Gerüst des Biquadricyclanylidins **194** wurden erstmals von H. Sauter^{23,48c)} und H.-G. Hörster¹³⁴⁾ dargestellt. Die thermische Isomerisierung von **194** und auch der Norbornadienylidenquadricyclane **195** erfordert je nach Substituenten (Ph/E, Ph/CF₃, E/CF₃) verschiedene Temperaturen, führt aber in allen Fällen ausschließlich unter Spaltung der Bindung A zu den entsprechenden Norbornadienen **196**.



Das unsubstituierte Biquadricyclanyliden wurde von H. Sauter²³⁾ aus Quadricyclanon nach der Barton-Methode¹³⁵⁾ dargestellt *). Bei einem Versuch durch, Gasphasenpyrolyse bei 360-380 °C zum Binorbornadienyliden **199** zu gelangen, erhielt er "keine definierten Produkte". Mit den Erfahrungen der Quadricyclanon-Thermolyse - dort konnte im Gegensatz zu der Gasphasenpyrolyse eine Isomerisierung zu **83** (und **21**) nur in Lösung beobachtet werden - wurde die Untersuchung des thermischen Verhaltens von **38** in Lösung angegangen.

38 zersetzt sich oberhalb 175 °C langsam ($t_{1/2}$ (185 °C) ca. 300 min) zu Polymermaterial ohne Hinweise auf die Isomeren **198**, **199** oder **201-204** (DC-, ¹H-NMR-Kontrolle).



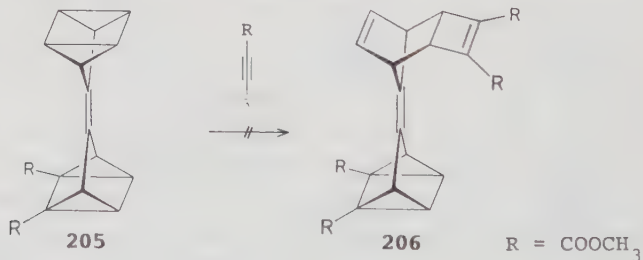
*) **38** nach J.E. McMurry¹³⁶⁾ aus **34** mit Titansalzen darzustellen gelingt nicht¹³⁷⁾.

Die thermische Stabilität von **38** ist mit der von **35** zu vergleichen. Allerdings treten hier die A-Spaltungsprodukte **198** bzw. **199** nicht auf. Wie bei **35** muß offen bleiben, ob die Polymerbildung über **197** (A-Spaltung) oder **200** (B-Spaltung) bzw. die Produkte **198**, **199**, **201-204** abläuft, da zwar die Thermolabilität von **199**, nicht aber der anderen Kohlenwasserstoffe bekannt ist.

3.4. Thermolyse von Biquadricyclanyliden in Gegenwart von Dienophilen

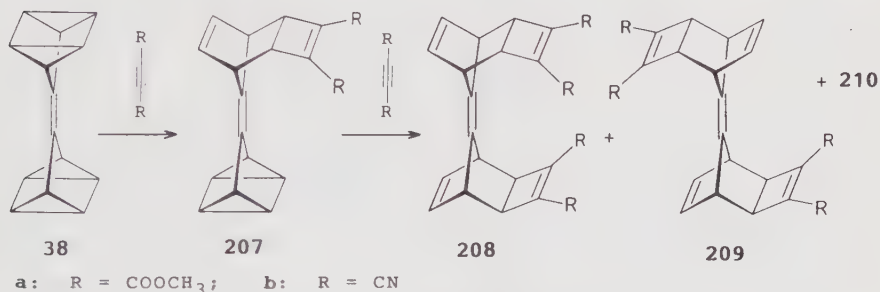
Um Hinweise auf die bei der Thermolyse von **38** intermediär auftretenden instabilen Zwischenprodukte zu erhalten, waren Abfangreaktionen mit Dienophilen (Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Dicyanacetylen) angebracht.

Schon bei dem in meiner Diplomarbeit ^{12d)} untersuchten Diester **205** war das Ergebnis insofern überraschend, als er mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester keine - bei Quadricyclanen übliche - *exo*-Bishomodienaddition ¹²⁾ zu **206** eingeht.



Erwärmt man eine benzolische Lösung von **38** bei Anwesenheit von zwei Äquivalenten Acetylendicarbonsäure-dimethylester auf 65 °C, so läßt sich nach zwei Tagen neben restlichem **38** (ca. 50%) und viel Polymermaterial (ca. 40%) das Monoaddukt **207a** nachweisen. Bei der Verwendung des Dienophils als Lösungsmittel (20 Äquivalente) machen nach praktisch vollständigem Umsatz (99%) das Monoaddukt **207a** (ca. 6%), die Bisaddukte **208a** (ca. 2.3%) und **209a** (ca. 72%), sowie ein weiteres Bisaddukt **210a** (ca. 1.6%) das komplexe Gemisch aus. Chromatographisch (Kieselgel, Benzol/Essigester 7:3) sind das farblose, kristalline, thermisch instabile **207a** (Schmp. 95 °C) und das ebenfalls farblose, kristalline **209a**

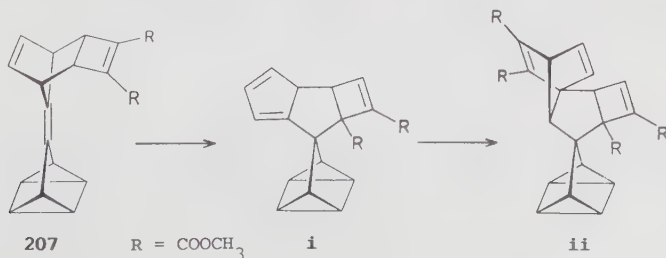
(Schmp. 184 °C) rein, **208a** und **210a** aber als nicht weiter auf-trennbares, kristallines Gemisch (Verhältnis ca. 3:2; Schmp. 165-176 °C) isolierbar.



Die Strukturen sind aus ¹H-NMR-Daten (und z.T. ¹³C-NMR-Daten) (Vergleichsdaten siehe Lit.^{12d,e,138}) abgeleitet, wobei die Unterscheidung **208a/209a** - zunächst nur nach sterischen Gesichtspunkten vorgenommen - durch Röntgenstrukturanalyse für **208a**¹³⁹) zusätzlich gesichert wurde. Eine Klärung der Struktur des dritten Bisaddukts muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben *).

Thermolyseversuche mit Dicyanacetylen³⁶⁾ als Dienophil bringen analoge Ergebnisse. Bei einem Einsatz von drei Äquivalenten Dienophil (in Chloroform bei 60 °C) ist die über **207b** ablaufende Reaktion zu den Bisaddukten **208b** (ca. 11%) und **209b** (ca. 69%), und zu einem weiteren dritten Bisaddukt **210b** (ca. 9%) nach zwei Tagen vollständig und wird nur durch geringe Polymerisation (ca.

*) K.H. Lehn²²⁾ konnte zeigen, daß es sich dabei um **ii**, das Abfangprodukt des aus **207a** entstandenen Cope-Umlagerungsprodukts **i**, handelt.



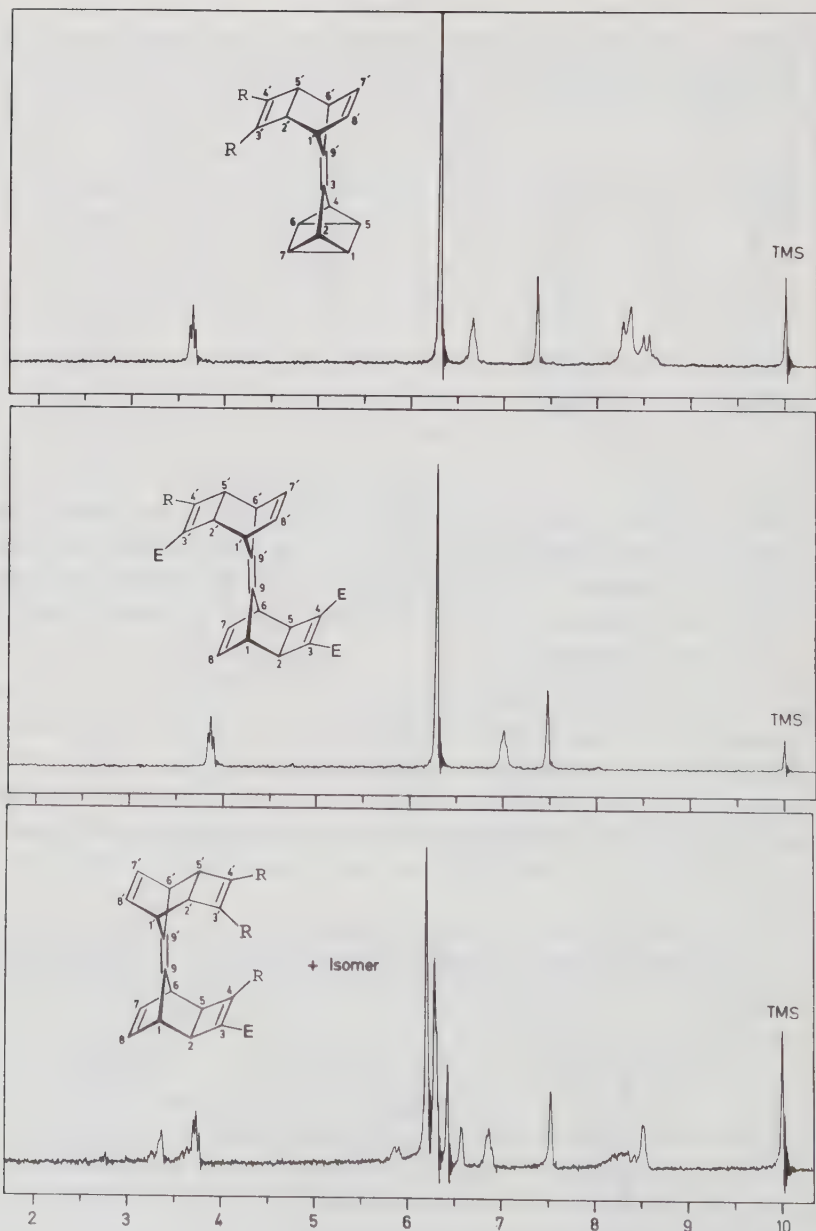


Abb. 20, 21 und 22. ^1H -NMR-Spektren von **207a**, **209a** und **208a** (mit **210a**)
(R = COOCH_3)

Abb. 20. $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CDCl_3) von **207a**

$\tau = 3.65$ (m, $7''$ -, $8''$ -H), 6.30 (s, 2 CH_3), 6.66 (m, $1''$ -, $6''$ -H), 7.35 (s, $2''$ -, $5''$ -H), 8.2-8.65 (m, 1-, 2-, 4-, 5-, 6-, 7-H).

Abb. 21. $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CDCl_3) von **209a**

$\tau = 3.86$ (m, 7-, 8-, $7''$ -, $8''$ -H), 6.28 (s, 4 CH_3), 7.00 (m, 1-, 6-, $1''$ -, $6''$ -H), 7.48 (s, 2-, 5-, $2''$ -, $5''$ -H).

Abb. 22. $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CDCl_3) des Gemisches **208a/210a**

τ (**208a**) = 3.73 (m, 7-, 8-, $7''$ -, $8''$ -H), 6.21 (s, 4 CH_3), 6.87 (m, 1-, 6-, $1''$ -, $6''$ -H), 7.53 (s, 2-, 5-, $2''$ -, $5''$ -H).

τ (**210a**) = 3.2-3.4 (m, 2 H), 3.55-3.7 (m, 1 H), 5.8-5.95 (m, 1 H), 6.25-6.35 (m, 4 CH_3), 6.42 (s, 1 H), 6.57 (br.s, 1 H), 8.05-8.6 (m, 6 H).

10%) beeinträchtigt. Auch bei den Cyanderivaten ist chromatographisch nur eine partielle Trennung in *anti*-Bisaddukt **209b** (Schmp. 237 °C) und ein Gemisch des *syn*-Bisaddukts **208b** mit dem Bisaddukt unbekannter Struktur **210b** (Verhältnis ca. 1:1; Schmp. 180-195 °C) möglich. Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ (s. Abb. 68 und 70) stehen besonders im Vergleich mit den esteranalogen Verbindungen im Einklang mit den Strukturen.

Die Einheitlichkeit der Adduktbildung kann man - wie im Falle des Quadricyclanons ^{12e)} - als Hinweis darauf werten, daß diese konzentriert - $[\pi_s^2 + \sigma_s^2 + \sigma_s^2]$ - verläuft und daß nicht etwa di-radikalische Zwischenprodukte der monomolekularen Thermolyse abgefangen werden.

An den isomeren Addukte **208a/209a** bestand erhebliches Interesse in ihrer Eigenschaft als Pentaene mit mehreren homokonjugierten Dien- und Trien-Strukturuntereinheiten. So wurde in einer ersten Studie gefunden, daß **209a** bei direkter Anregung (Methylenchlorid; $\lambda > 280$ nm) eine hochselektive Isomerisierung zu einem einzigen Produkt (ca. 75%; Schmp. 170 °C) mit bislang noch nicht geklärter Struktur (s. 60 MHz- $^1\text{H-NMR-Spektrum}$) erfährt.

*) Das Produktverhältnis 6:1 wird auch hier für die Zuordnung der *syn*- bzw. *anti*-Strukturen herangezogen, wobei das zu Gunsten vom *syn*-Bisaddukt im Vergleich zur Esterverbindung verschobene Verhältnis auf die weniger raumerfüllende Cyangruppe zurückzuführen ist.

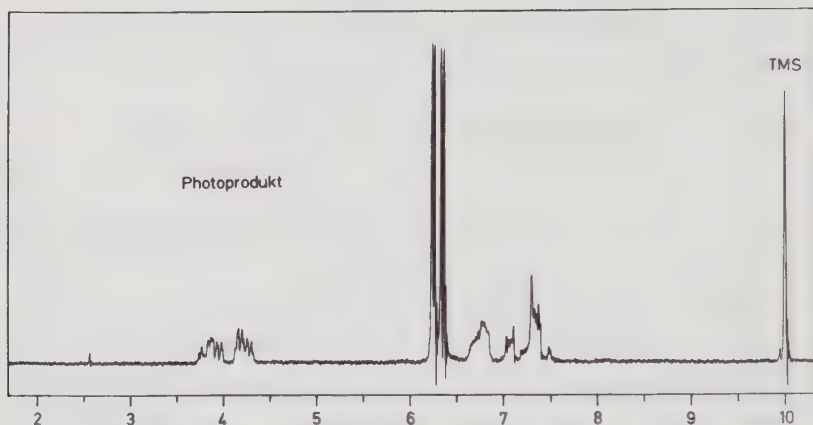


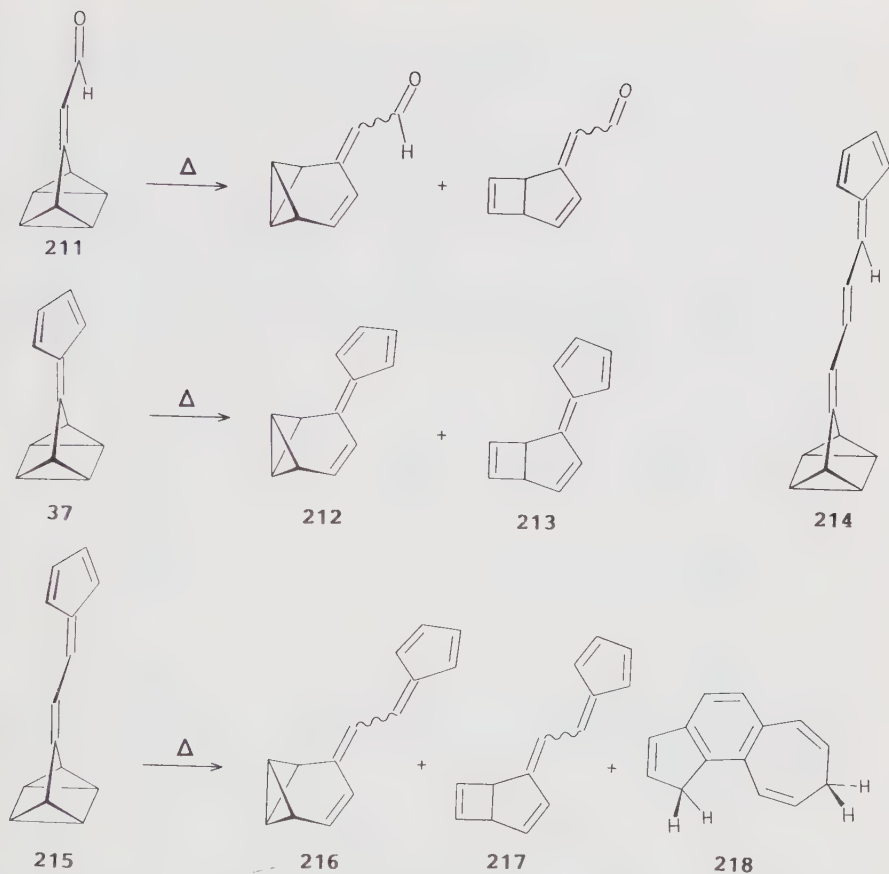
Abb. 23. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) des aus **209a** erhaltenen Photoprodukts

τ = 3.7-4.0 (m, 2 H), 6.1-6.3 (m, 2 H), 6.24 (s, CH_3), 6.27 (s, CH_3), 6.33 (s, CH_3), 6.37 (s, CH_3), 6.6-6.85 (m, 3 H), 7.05 (m, 1 H), 7.2-7.5 (m, 4 H).

K.-H. Lehr²²⁾ hat diese Untersuchungen fortgeführt und die mit den speziellen elektronischen und sterischen Gegebenheiten in **208a** und **209a** verknüpften Konsequenzen analysiert.

3.5. Anmerkungen

Bei der Thermolyse von Methylenquadricyclan **35** und **38** - formal ein elektronendonorsubstituiertes Methylenquadricyclan (dicyclopropylsubstituiert) - sind wie bei **36** keine niedermolekularen Produkte einer B-Spaltung nachzuweisen, zu isolieren oder abzufangen. Wie weitere, in diesem Zusammenhang interessante Ergebnisse des II. Teils zeigen, entstehen auch bei der Thermolyse von **211** (in Acetonitril) neben Polymermaterial B-Spaltungsprodukte (ca. 74%) (vergl. Seite 183). Nach vorläufigen Befunden sind **37** und **215** ebenfalls zur B-Spaltung fähig. Bei 130 °C sind **212** und **213** (zusammen ca. 70%) bzw. **216**, **217** und **218** (Cyclisierungsprodukt des "vinyligen Sesquifulvalens" (vergl. Teil II) (Gesamtausbeute ca. 25%) die monomolekularen Zwischenprodukte.



Tab. 6. Halbwertszeit und Ausbeute der Thermolysen verschieden substituierter Methylenquadricyclane und 34 (in Acetonitril)

Verbindung	28a	37	215	211	214	34	35	38	36
Temperatur[°C]	80	130	130	130	140	130	170	185	150
$t_{1/2}$ [min]	1.5	4	13	27	20	341	330	300	-
Ausbeute [%] ^a	80	70	25	74	20	52	0 ^b	0	0

^a nur isolierte B-Spaltungsprodukte; ^b 35% A-Spaltungsprodukte

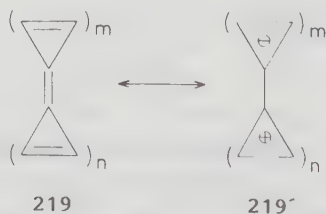
Bemerkenswert ist, daß bei der Thermolyse von **214** neben Polymermaterial nur das entsprechende Heptafulvenderivat isolierbar ist, dessen Bildung wie bei der von **218** auf eine thermisch "verbotene" Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung ^{49d,e)} zurückgeführt werden kann.

Betrachtet man die in Tabelle 6 aufgeführten - nach zunehmender Thermostabilität von links nach rechts geordneten - Methylenquadricyclane, so ist bemerkenswert, daß nur bei **35** das Produkt der A-Spaltung beobachtbar ist. Die Selektivität der Bildung der (isolierbaren) B-Spaltungsprodukte nimmt (von **37** und **215** abgesehen) von rechts nach links (ab **34**) mit zunehmender Fähigkeit der (des) C-8-Substituenten zu, Bindung B zu destabilisieren bzw. die Radikale mit anionischem Charakter zu stabilisieren, was im Einklang mit den auf Seite 45 vorgeschlagenen mechanistischen Implikationen dieser Umlagerung steht.

4. ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Methylen-norbornadienderivaten

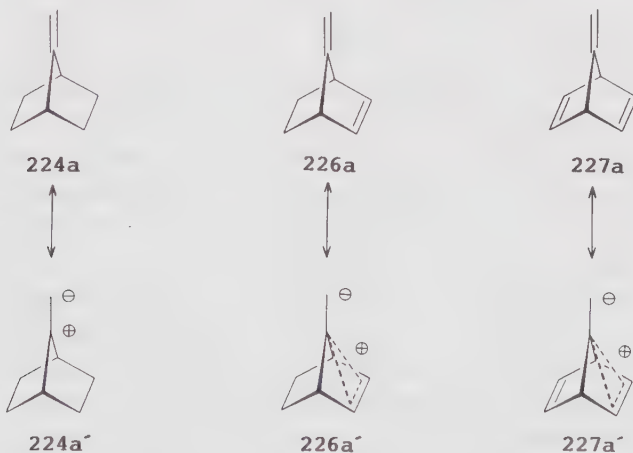
4.1. Einleitung

Die ¹³C-NMR-Spektroskopie gilt als empfindliche Sonde für die Abschätzung von Ladungsdichteverteilungen im Grundzustand organischer Moleküle ^{141,142)}.



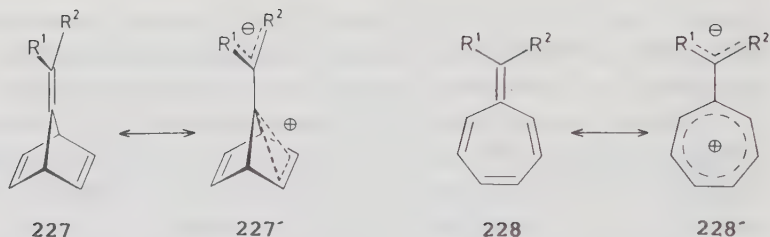
Die Anwendung dieses Kriteriums auf gekreuzt-konjugierte potentiell dipolare Verbindungen des Typs $219 \leftrightarrow 219^+$ ¹⁴³⁾ ergaben nach Arbeiten von L. Knothe ¹⁴⁴⁾ eine befriedigende Übereinstimmung mit der aus Dipolmomenten, Strukturdaten und ¹H-NMR-Spektren gewonnenen Vorstellung, daß es sich bei diesen Kohlenwasserstoffen um olefinische Systeme mit nur geringer, abgestufter Polarität

(Anteil von **219'** ca. 3-23%) handelt. In diesem Zusammenhang erschien es aussichtsreich, durch ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an 7-Methylenbornadienen **227** einen klärenden Beitrag zu der von *R.W. Hoffmann* und *A. Schweig* ^{21a,c)} eröffneten Diskussion über potentiell homokonjugierte Analoge der gekreuzt-konjugierten π -Bindungssysteme **228** liefern zu können. Danach wird eine an Methylennorbornadien **227a** und abgeschwächt auch am Methylennorbornen **226a** beobachtete, im Vergleich zu **224a** ungewöhnliche ^{13}C -chemische Verschiebung der Signale C-7 und C-8 durch eine Polarisierung im Sinne von **227a'** bzw. **226a'** erklärt.



Die ^{13}C -NMR-Daten von **227** ^{*)} mit elektronenziehenden Resten an C-8, sowie von **227b** werden auch zur Prüfung der Frage herangezogen, inwieweit tatsächlich Analogien zwischen **227** einerseits und **228** andererseits in dem Sinne bestehen, daß, wie in den Grenzstrukturen **227'** und **228'** angedeutet, der Methylennorbornadienteil wie der Heptafulventeil die Rolle eines Elektronenlieferanten spielen kann.

*) Um die Übersichtlichkeit zu wahren, wurde die Nummerierung der Verbindungen z.T. geändert: **27** = **227**; **28** = **225**; **35** = **225a**; **37** = **225b**; **39** = **227**; **190** = **227a**.



	a	b	c	d	e	f
R ¹	H		CN	CN	H	CH ₃
R ²	H		CN	COOCH ₃	CHO	CH ₃

4.2. Auswahl der Verbindungen

Die Auswahl der Verbindungen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, andere schwer abschätzbare Substituenteneinflüsse zu vermeiden. Deshalb wurden nur solche Methylenbornadiene einbezogen, die in C-8-Position elektronenliefernde und elektronenziehende Gruppen tragen, sonst aber unsubstituiert sind (227a²¹⁾, 227b^{12d)}, 227c,d (Teil I 1.4), 227e (Teil II 1.5) und 227f¹⁴⁵⁾). Von vornherein war klar, daß eine Abschätzung der zur Beurteilung der Polarität nötigen δ -Normwerte über die Parametersätze von J.D. Roberts¹⁴⁶⁾ oder von G.B. Savitzki¹⁴⁷⁾ bei diesen gespannten Verbindungen sehr problematisch ist. Es ist daher sinnvoll, den Substituenteneinfluß an C-8 durch Vergleich mit gleichartig substituierten Verbindungen ohne potentielle Polarisierung abzuschätzen. Hierzu dienen die als Ausgangsverbindungen für die Norbornadiene synthetisierten Methylenquadricyclane 225^{12d,21)}, deren Qualität als Referenzverbindungen im Falle der Dicyanderivate (Darstellung nach Lit.-Vorschriften (221c-223c)¹⁴⁸⁻¹⁵⁰⁾ bzw. nach konventionellen Knoevenagel-Kondensationsbedingungen²⁴⁾ (220c, 224c, 226c)) und der Cyclopentadienylidenderivate (221b-223b)¹⁵¹⁾ indirekt durch weitere Vergleichsverbindungen getestet wurde.

Die Vielfalt der vermessenen Verbindungen ließ es zweckmäßig erscheinen, bei der Diskussion der ¹³C-NMR-Daten zunächst auf allgemeine Beziehungen innerhalb der Reihe der C _{α} -unsubstitu-

ierten Verbindungen **220a-228a**, der Reihe der Cyclopentadienyli-
denderivate **221b-223b**, **225b**, **227b**, und **228b** und der Reihe der
Dicyanderivate **220c-228c** einzugehen. Anschließend werden speziell
die Methylenbornadiene **227** mit den entsprechenden Methylen-
quadricyclanen **225** verglichen und fortführend die Methylenborn-
ene **226** und Heptafulvene **228** betrachtet.

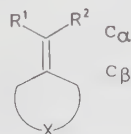
4.3. Diskussion der Ergebnisse

In der Tabelle 7 sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen (δ [ppm])
der semicyclischen C=C-Bindung *) für eine Reihe von α,α -unsub-
stituierten Methylenverbindungen (**220a-228a**), ihrer Cyclopenta-
dienyli-
denderivate und ihrer α,α -Dicyanderivate aufgeführt. Der
Mittelwert $m = (\delta_{\text{C}_\alpha} + \delta_{\text{C}_\beta}) / 2$ als Ausdruck für die π -Elektronen-
dichte der semicyclischen Doppelbindung, die Differenz
 $\Delta\delta = \delta_{\text{C}_\alpha} - \delta_{\text{C}_\beta}$ - von R.W. Hoffmann ^{21a,c)} als Ausdruck für die
Polarität der Doppelbindung angesehen - sowie die Beziehung von
 m und $\Delta\delta$ (Δm und $\Delta(\Delta\delta)$) untereinander sind ebenfalls in die Ta-
belle aufgenommen worden.

Bei den Kohlenwasserstoffen bleibt der Mittelwert m_{H} nahezu kon-
stant ($\overline{m}_{\text{H}} = 128.5 \pm 1.3$ ppm), d.h. ein Ladungsab- oder zufluß
findet innerhalb der betrachteten Reihe und somit auch bei **227a**
nicht statt. Die Differenz $\Delta\delta_{\text{H}}$ der semicyclischen Doppelbindung
variiert innerhalb der Cycloalkene **220a-223a** geringfügig
($\overline{\Delta\delta}_{\text{H}} = 44.2 \pm 1.6$ ppm), erhöht sich bei **224a** und **225a** ($\Delta\delta_{\text{H}} \approx 58$ ppm)
und erreicht bei **226a** bzw. **227a** die Werte 72.8 ppm bzw. 98.7 ppm.
Auffallend niedrig ist $\Delta\delta$ beim Heptafulven **228a**.

Vergleicht man nun die Mittelwerte bei den Cyclopentadienyli-
Derivaten, so ist festzustellen, daß sie innerhalb der Referenz-
reihe **221b-223b** und **225b** ebenfalls nahezu konstant sind
($\overline{m}_{\text{Cp}} = 150.2 \pm 0.9$ ppm) gegenüber den α,α -unsubstituierten Me-

*) Zur Vereinheitlichung werden die C-Atome der
semicyclischen Doppelbindung unabhängig von
den Substituenten mit C_α und C_β bezeichnet.

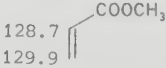
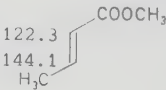
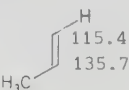
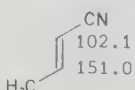


thylenverbindungen aber eine Tieffeldverschiebung von ca. 21 ppm erfahren (bedingt durch Substitution). Die Verringerung der π -Dichte durch den Fünfring ist bei **227b** und **228b** weniger stark ausgeprägt. Dieser ausgleichende Effekt drückt sich auch in der im Vergleich zu den Referenzverbindungen **221b-223b** und **225b** ($\overline{\Delta(\Delta\delta)}_{\text{Cp}} = -24.1 \pm 1.5$ ppm) verringerten Differenz $\Delta(\Delta\delta)_{\text{Cp}} = -37.7$ ppm in **227b** aus.

Analoge, gegenüber den Cyclopentadienyliden-Derivaten aber verstärkte Tendenzen sind bei den Dicyanderivaten zu beobachten. Der Mittelwert m_{CN} , gegenüber dem der unsubstituierten Analogen um ca. 6.8 ppm größer (die Cyanreste verringern die π -Dichte mesomer nur geringfügig ^{*)}) ist bei den Referenzverbindungen **220c-225c** nahezu konstant ($\overline{m}_{\text{CN}} = 135.6 \pm 1.5$ ppm), bei **226c**, besonders aber bei **227c** und **228c** diamagnetisch verschoben. Verständlich ist, daß die Differenz $\Delta\delta_{\text{CN}}$ bei **220c-225c** gegenüber $\Delta\delta_{\text{H}}$ um ca. 61 ppm zunimmt ^{*)}; ausgesprochen auffallend aber ist, daß sich dieser Effekt bei **227c** ($\Delta(\Delta\delta)_{\text{CN}} = 33.4$ ppm), abgeschwächt auch bei **226c** ($\Delta(\Delta\delta)_{\text{CN}} = 50.4$ ppm)), wesentlich weniger stark auswirkt, bei **228c** (wie bei **228b**) den Normalwert aber wieder erreicht.

Die durch die diamagnetische Verschiebung der Mittelwerte m angezeigte Verringerung des π -Elektronendefizits beim Übergang vom α,α -unsubstituierten zum elektronenakzeptorsubstituierten Methylenbornadien bzw. Heptafulven bzw. die beobachtete scheinbare Verringerung der Polarität der semicyclischen C=C-Bindung in **227a** bzw. **228a** im Vergleich zu den normalen Olefinen **220a-225a**

*) Der Effekt einer Cyangruppe auf die ^{13}C -chemische Verschiebung einer C=C-Bindung wird an folgenden Beispielen deutlich (141a). Eine Estergruppe dagegen verringert die π -Dichte ohne Polarisierung. Nach ^{14}N -NMR-Messungen übernimmt die Cyangruppe jedoch wenig Ladung (154).

$\Delta(\Delta\delta) = 1.2$ $m = 6.5$				$\Delta(\Delta\delta) = 30.1$ $m = 0.0$
$\Delta(\Delta\delta) = 1.5$ $m = 7.6$				$\Delta(\Delta\delta) = 28.6$ $m = 1.0$

Tab. 8. ^{13}C -chemische Verschiebungen der Signale der C-Atome
bindung von **225a-f**, **226c** und **227a-f**.

225	Verb.	$\delta_{\text{C}\alpha}$ $\delta_{\text{C}\beta}$ [ppm]	m^a [ppm]	$\Delta\delta^b$ [ppm]	227	Verb.
	fⁱ	116.5 142.8	129.7	26.3		f
	a	100.6 156.6	128.6	56.0		a
	e	121.1 177.4	149.3	56.3		e
	b	135.6 165.8	150.7	30.2		b
	d	97.4 189.2	143.3	91.8		d
	c	76.5 192.7	134.6	116.2		c
	c	76.5 192.7	134.6	116.2		

a: $m = \delta_{\text{C}\alpha} + \delta_{\text{C}\beta} / 2$; b: $\Delta\delta = \delta_{\text{C}\beta} - \delta_{\text{C}\alpha}$; c: $\Delta\delta_{\text{C}\alpha} = \delta_{\text{C}\alpha}(\mathbf{227}) - \delta_{\text{C}\alpha}(\mathbf{225})$; g: $\delta_{\text{Del}} = \Delta\delta_{\text{C}\beta} - \Delta\delta_{\text{C}\alpha}$; h: $D_{\alpha\beta} = \delta_{\text{Del}} / 1.6$; i: Da
der Abweichungen der entsprechenden Werte von **224a,c** gegenüber
158.3 ppm) berechnet; j: bezogen auf **226a**.

der semicyclischen Doppel-

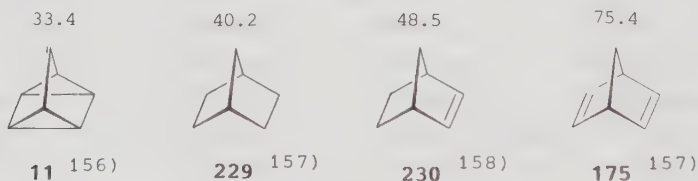
$\delta_{C\alpha}$ $\delta_{C\beta}$ [ppm]	m^a [ppm]	$\Delta\delta^b$ [ppm]	$\Delta\delta_{C\alpha}^c$ [ppm]	$\Delta\delta_{C\beta}^d$ [ppm]	$\Delta(\Delta\delta)^e$ [ppm]	Δm^f [ppm]	δ_{Del}^g [ppm]	$D_{\alpha\beta}^h$ [%]
93.7 165.7	129.7	72.0	-22.8	22.8	45.7	0	0	0
78.1 177.6	127.8	98.6	-22.5	21.0	42.6	- 0.8	1.5	1
99.0 186.8	142.9	87.8	-22.1	9.4	31.5	- 6.4	13.1	8.2
113.7 174.6	144.2	60.9	-21.9	8.8	30.7	- 6.5	13.7	8.5
77.7 188.7	133.2	111.0	-19.7	-0.5	19.2	-10.1	23.0	14.4
59.3 191.3	125.3	132.0	-17.2	-1.4	15.8	- 9.3	23.9	15.0
69.6 192.8	131.2	123.2	- 6.9	0.1	7.0	- 3.4	10.6 ^j	6.6

5); d: $\Delta\delta_{C\beta} = \delta_{C\beta}(227) - \delta_{C\beta}(225)$; e: $\Delta(\Delta\delta) = \Delta\delta(227) - \Delta\delta(225)$; f: $\Delta m =$
 die ^{13}C -Werte für **225f** nicht bekannt sind, wurden sie über das Mittel
 er **225a,c** relativ zu Isopropylidennorbornan ($\delta_{C\alpha} = 96.8$ ppm, $\delta_{C\beta} =$

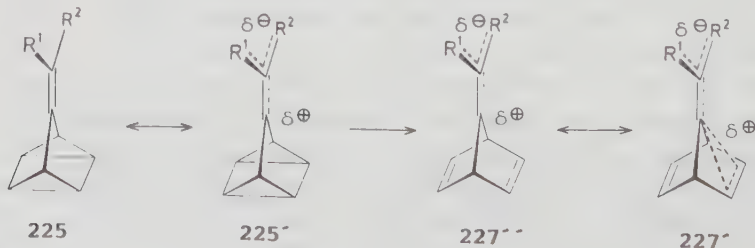
ist das auffallendste Ergebnis obiger Betrachtungen. Außerdem wird die Qualität der Methylenquadricyclane **225** als Vergleichsverbindungen für die Methylenbornadiene **227** und Methylenbornene **226** belegt. Sie verhalten sich wie "normale" Olefine. Dies gestattet auch die Untersuchung von **227d** und **227e**, da dabei nur die entsprechenden Methylenquadricyclane als Vergleichsverbindungen zur Verfügung standen. Ebenso lassen sich die Methylen-cycloheptane **223**, wenn auch mit gewissen Einschränkungen als Bezugssystem für die Heptafulvene **228** verwenden.

In Tabelle 8 sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der semi-cyclischen C=C-Bindung, deren Mittelwerte m und deren Differenz $\Delta\delta$ für eine Reihe von verschiedenen substituierten Methylenbornadienen **227a-f** aufgeführt, den entsprechenden Werten der gleich substituierten Methylenquadricyclane **225a-f** gegenübergestellt und durch die Größen $\Delta(\Delta\delta)$, Δm , $\Delta\delta_{\text{C}_\alpha}$ und $\Delta\delta_{\text{C}_\beta}$ in Beziehung zu einander gebracht. $\Delta(\Delta\delta)$ gibt die Änderung der Polarität der semi-cyclischen C=C-Bindung beim Übergang vom Quadricyclan- zum Norbornadiengerüst wieder. Deutlich ist deren Abnahme in der Reihe **227f-a-e-b-d-c** zu erkennen. Auch durch Δm , dem Maß für die Änderung der π -Elektronendichte der Doppelbindung, wird angezeigt, daß der Übergang **225** $\rightarrow$ **227**, von den Alkyl- oder H-substituierten Verbindungen abgesehen, durch eine deutliche Erhöhung dieser π -Dichte begleitet ist. Dieses von "normal" substituierten Methylenbornadienen abweichende Verhalten der elektronenakzeptorsubstituierten Methylenbornadiene läßt die von R.W. Hoffmann^{21a,c)} am unsubstituierten Methylenbornadien eröffnete Diskussion in einem etwas anderen Licht erscheinen. Interpretiert man die von der Referenzverbindung **225a** abweichende Lage der $\text{C}_\alpha/\text{C}_\beta$ -Signale von **227a** als Folge einer - durch homokonjugative Wechselwirkung bedingten - Polarisierung, so verwundert die Tatsache, daß Δm (-0.8 ppm) (fast) keine Änderung der π -Ladungsdichte beim Übergang von **225a** nach **227a** anzeigt. Demgegenüber findet eine Anhebung des C_α -Signals um 22.5 ppm statt, die bei symmetrischer Polarisierung eine Absenkung des C_β -Signals um den nahezu gleichen Betrag (hier 21.0 ppm) mit sich bringt. Die postulierte Wechselwirkung hätte einen gewissen Ausgleich des π -Ladungsdefi-

zits an C_β und mit der damit einhergehenden diamagnetischen Verschiebung von C_β (hier 1.5 ppm) eine gleichsinnige Verschiebung von m und damit von Δm zur Folge (vergl. Abb. 24). Analoges gilt für die dimethylsubstituierte Verbindung **227f**. Zwar kann eine Erklärung für die extreme ^{13}C -chemische Verschiebung in **227a** (und **227f**) auch hier nicht gegeben werden, eine ähnliche paramagnetische Verschiebung des C-7-Signals ist jedoch auch beim Übergang vom Quadricyclan **11** über das Norbornan **229** und Norbornen **230** zum Norbornadien **175** zu beobachten und wird von H. Kessler¹⁵⁵⁾ durch eine "through space"-Wechselwirkung der π -Elektronen mit den σ -Orbitalen an C-7 erklärt.



Bei den elektronenakzeptorsubstituierten Methylenquadricyclanen kann man eine Polarisierung im Sinne von **225'** voraussetzen, wobei die negative Partialladung an C_α über die elektronenziehenden Reste delokalisiert ist. Eine positive Partialladung ist an C_β lokalisiert^{*)}. Setzt man beim Übergang zum Methylennorbornadien wie beim analogen Übergang **225a** $\rightarrow$ **227a** zunächst eine symmetrische Anhebung und Absenkung der δ -Werte von C_α und C_β um 22.5 ppm voraus, so kommt man zu **227''**, dessen positive Partialladung am



*) Die Wechselwirkung mit den Dreiringen der Quadricyclane scheint, wie der Vergleich z.B. mit den Norbornanen zeigt, keine Rolle zu spielen.

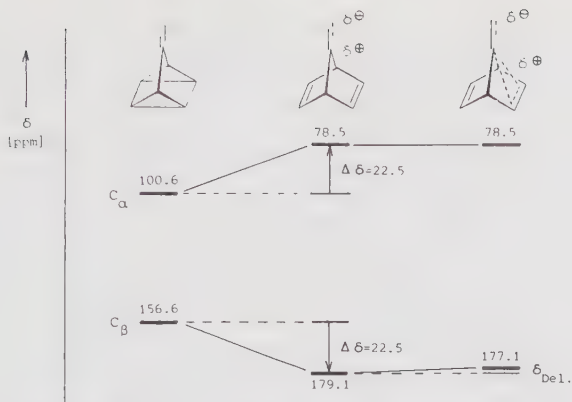


Abb. 24. Änderung der ^{13}C -chemischen Verschiebung der Signale C_α und C_β beim Übergang von **225a** $\rightarrow$ **227a**

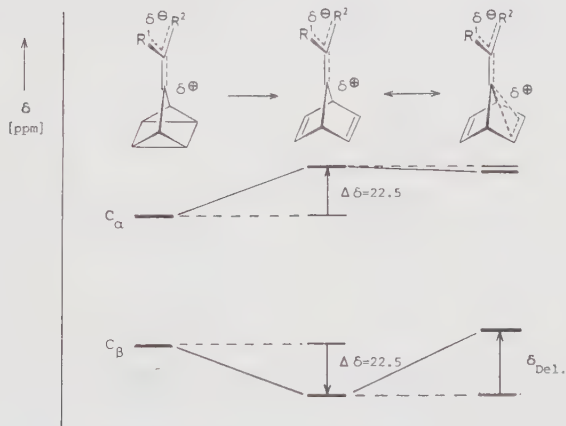


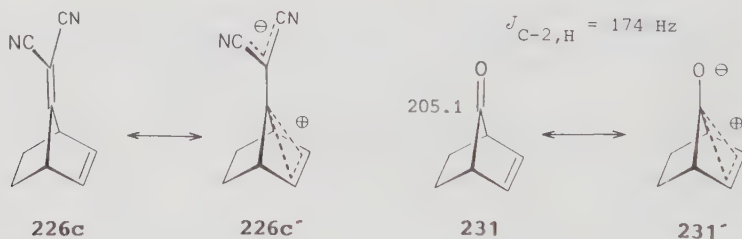
Abb. 25. Allgemeines Schema der Änderung der ^{13}C -chemischen Verschiebung der Signale C_α und C_β beim Übergang von **225b-f** zu **227b-f**

C_β lokalisiert ist. Ein relativ hoher δ_{C_β} -Wert mit gleichbleibendem Mittelwert m wäre die Folge. Die diamagnetische Verschiebung von C_β mit gleichzeitiger gleichsinniger Verschiebung von m ist mit einer Verringerung des Ladungsdefizits über eine homokonjugative Wechselwirkung im Sinne von **227'** zu erklären (Abb. 24 und 25).

Das schwache Absinken des C_α -Wertes könnte möglicherweise durch einen mit dem homokonjugativen +M-Effekt parallellaufenden schwachen -I-Effekt des Norbornadienyl-Kations erklärt werden.

Die Werte $\delta_{Del.}$ sind ein Maß für diese Wechselwirkung und zeigen eine Tendenz, die dahingehend zu erklären ist, daß die homokonjugative Wechselwirkung nur zum Ausgleich von positiver Ladung führt, nicht aber eine Polarisierung im Sinne von **227a'** induziert. Setzt man eine Änderung der ^{13}C -chemischen Verschiebung eines sp^2 -Zentrums bei Übernahme einer positiven Ladung von 160 ppm voraus ¹⁴²⁾, so kann man bei den Methylenornbornadienen **227b-227e** einen Ladungsausgleich von ca. 8-12,5% postulieren, der vereinfacht als ein Maß für die Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur angesehen werden kann ($D_{\alpha\beta}$).

Beim Dicyanmethylenornbornen **226c** ergibt sich analog obiger Betrachtungsweise auch hier eine - wenn auch abgeschwächte - Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur **226c'**.



Eine analoge Wechselwirkung im Sinne von **231'** postulierten J.B. Stothers ¹⁵⁹⁾ und auch H. Kessler ¹⁶⁰⁾ auf Grund der Carbonyl- ^{13}C -chemischen Verschiebung verschiedener Norbornanone.

Erhält man durch die Analyse der ^{13}C -chemischen Verschiebung der semicyclischen C=C-Bindung gewisse Hinweise auf eine Homokonjugation, so sollen im folgenden weitere Kriterien herangezogen werden, die dies bestätigen.

Die ^{13}C -chemische Verschiebung von C-2, C-3 und C-5, C-6 in den Methylenornbornadienen **227a-f** ist nur geringfügig von der Art der Substitution an C-8 abhängig. Entgegen den Erwartungen, nach

denen ein durch die Homokonjugation bedingtes Abfließen von π -Ladung zum positiven Zentrum C-7 hin eine paramagnetische Verschiebung zur Folge haben müßte, beobachtet man eine mit zunehmendem Elektronenakzeptorcharakter der Substituenten einhergehende diamagnetische Verschiebung der Signale (Tabelle 9). Gleiches Verhalten wird auch beim Übergang vom Norbornadien **175** zum Norbornadienyl-Kation **122** beobachtet, konnte aber auch hier nicht umfassend geklärt werden. Mit den Eckwerten $\delta = 142.7$ ppm¹⁷⁵⁾ für den unpolaren Fall und $\delta = 125.6$ ppm für das Kation **232** ergibt sich die in Tabelle 9 aufgeführte prozentuale Beteiligung D_δ der homokonjugierten Grenzstruktur **227**. Eine Beziehung zwischen diesen und den aus den ^{13}C -chemischen Verschiebungen der endocyclischen C=C-Bindung erhaltenen Werte (Tabelle 8) ist in Abb. 26 graphisch dargestellt.

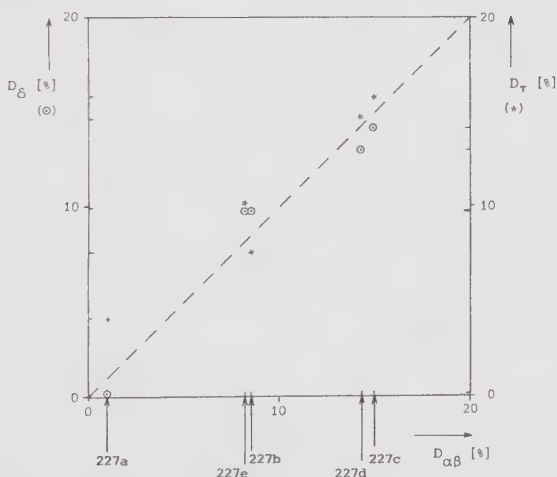


Abb. 26. Korrelation von $D_{\alpha\beta}$ mit den Werten D_δ und D_τ

Einen ähnlichen Gang zeigen die Protonensignale 2-H, 3-H und 5-H, 6-H in der Reihe **227f-a-e-b-d-c**, hier allerdings in paramagnetischer Richtung. Die entsprechende, ebenfalls paramagnetische Verschiebung dieser Signale in **175** gegenüber den nichtklassischen Kationen **122**¹⁶²⁾ und **232**^{21b)} ist aber wie bei den ^{13}C -Signalen relativ klein. Die zur Abschätzung der homokonjugativen Wechsel-

wirkung mit den Eckwerten $\tau = 3.22$ (2-H,3-H) von 175 ¹⁶¹⁾ und $\tau = 2.30$ (2-H,3-H von 232 ^{21b)}) erhaltenen D_T -Werte stimmen relativ gut mit den oben über $\Delta\delta_{Ca/\beta}$ und $\delta_{C-2/C-3}$ ermittelten ($D_{\alpha\beta}$ bzw. D_δ überein (Abb. 26).

Nicht sonderlich ausgeprägt, jedoch typisch ist der Gang der C-H-Kopplungskonstanten. Im Falle von 122 ist der Bishomocyclopropenium-Charakter durch die hohen $^1J_{C-H}$ -Werte der den Dreiring ausmachenden C-Atome charakterisiert (192.3 Hz). Abschätzungen der homokonjugativen Wechselwirkung mit dem Wert von 175 (172.5 Hz) ^{161b)} als nicht delokalisierten Grenzwert fallen für die Methylenbornadiene 227 im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen zu hoch aus (vergl. Tab. 9), spiegeln aber ebenfalls die Zunahme der Delokalisation in der Reihe 277f-a-e-b-d-c wieder.

Wie bereits erwähnt, hat L. Knothe ¹⁴⁴⁾ ^{13}C -chemische Verschiebungen zur Abschätzung von partiellen Ladungsverschiebungen in Heptafulvenen herangezogen, wobei er nach G.B. Savitzki ¹⁴⁷⁾ berechnete ^{13}C -Werte mit experimentellen Werten korrelierte. Bei Heptafulvenen 228a (3%), 228b (Sesquifulvalen, ca. 20%) und 228c (ca. 40%) erhielt er fast durchweg höhere Werte für die Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur, als sie aus Dipolmomenten abgeschätzt werden. Die Anwendung des bei den Methylenbornadienen praktizierten direkten Vergleichs mit entsprechenden "normalen" Olefinen bot sich nun ebenfalls bei den Heptafulvenen an. Als geeignetes Modell wurden die Methylen-cycloheptane 223 angesehen *).

Der Tabelle 10, in der ^{13}C -chemische Verschiebungen von C_α und C_β der Heptafulvene 228 (und des Sesquifulvalens) mit denen der Methylen-cycloheptane 223 über die Werte $\Delta(\delta)$, Δm und δ_{C-7} , δ_{C-8} korreliert sind, läßt sich folgendes entnehmen: Der relative Anstieg der diamagnetischen Verschiebung des Mittelwerts m in der Reihe 228a-e-b-d-c deutet im Vergleich zu den Methylenbornadienen darauf hin, daß nicht nur das durch die elektronen-

*) Nach dem Parametersatz von G.B. Savitzki ¹⁴⁷⁾, der nur die α -Werte berücksichtigt, hat eine Umhybridisierung von $-CH_2-$ (Inkrement: 16.2) zu $-CH=$ (Inkrement: 16.9) nur eine geringe diamagnetische Verschiebung (0.7 ppm) des betreffenden C-Signals zur Folge.

Tab. 10. ^{13}C -chemische Verschiebung der Signale der C-Atome d
bindung von **223a-d** und **228a-d**.

223	Verb.	$\delta_{\text{C}\alpha}$ $\delta_{\text{C}\beta}$ [ppm]	m^a [ppm]	$\Delta\delta^b$ [ppm]	228	Verb.
	a	110.8 151.5	131.2	40.7		a
	e ^j	130.3 172.5	151.4	42.2		e
	b	141.7 160.2	151.0	18.5		b
	d ^j	106.6 184.3	145.5	77.7		d
	c	84.8 188.8	136.8	104.0		c

a: $m = \delta_{\text{C}\alpha} + \delta_{\text{C}\beta} / 2$; b: $\Delta\delta = \delta_{\text{C}\beta} - \delta_{\text{C}\alpha}$; c: $\Delta\delta_{\text{C}\alpha} = \delta_{\text{C}\alpha}(\mathbf{228}) - \delta_{\text{C}\alpha}(\mathbf{223})$
 $m(\mathbf{228}) - m(\mathbf{223})$; g: $\delta_{\text{Del}} = \Delta\delta_{\text{C}\beta} - \Delta\delta_{\text{C}\alpha}$; h: $D_{\alpha\beta} = \delta_{\text{Del}} / 1.6$; i: D_{μ}
223d und **223e** nicht bekannt sind, wurden sie über die gemitte.

er semicyclischen Doppel-

$\delta_{C\alpha}$ $\delta_{C\beta}$ [ppm]	m^a [ppm]	$\Delta\delta^b$ [ppm]	$\Delta\delta_{C\alpha}^c$ [ppm]	$\Delta\delta_{C\beta}^d$ [ppm]	$\Delta(\Delta\delta)^e$ [ppm]	Δm^f [ppm]	δ_{De1}^g [ppm]	$D_{\alpha\beta}^h$ D_{μ}^i [%]
111.9 146.6	129.3	34.7	1.1	- 4.9	- 6.0	- 1.9	3.8	2.4 7.5
121.5 154.5	138.0	33.0	- 8.8	-18.0	- 9.2	-13.4	27.2	17.0 -
138.6 146.5	142.6	7.9	- 3.1	-13.7	-10.6	- 8.4	16.8	10.5 10.3
90.0 164.7	127.4	74.7	-16.6	-19.6	- 3.0	-18.1	36.2	22.6 -
70.1 163.8	116.9	93.7	-14.7	-25.0	-10.3	-19.9	39.2	24.8 27.3

i); d: $\Delta\delta_{C\beta} = \delta_{C\beta}(228) - \delta_{C\beta}(223)$; e: $\Delta(\Delta\delta) = \Delta\delta(228) - \Delta\delta(223)$; f: $\Delta m =$
 Vergleichswerte aus Dipolmomentabschätzungen; j: Da die ^{13}C -Werte von
 lten Beziehungen zwischen **223a-c** und **225a-c** aus **225d** und **225e** berechnet.

ziehenden Reste erzeugte π -Ladungsdefizit an C_β ausgeglichen, sondern erheblich überkompensiert wird. Eine Bestätigung findet sich in der Tendenz der $\Delta\delta_{C_\beta}$ und auch der $\Delta\delta_{C_\alpha}$ -Werte wieder.

Wertet man die Summe der Verschiebungen an C_α und C_β als Beitrag des Cycloheptatrien-Rings, Ladungen auszugleichen bzw. zu übernehmen ^{*)} und bezieht dies auf den Verschiebungswert 160 ppm/Ladung ¹⁴²⁾, so erhält man $D_{\alpha,\beta}$ -Werte, die - mit allem Vorbehalt - als Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur **228'** angesehen werden können. Auffallend ist die gute Übereinstimmung der Werte mit denen, die *L. Knothe* ¹⁴⁴⁾ über Dipolmomentabschätzungen erhalten hat.

4.4. Zusammenfassung

Die für die eingangs formulierte Fragestellung wesentlichen Ergebnisse der Analyse von ¹³C-NMR-Daten sowie die daraus resultierenden Schlußfolgerungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Methylenquadricyclane sind geeignete Referenzsubstanzen für die Beurteilung der gegenseitigen Beeinflussung der Doppelbindungen in Methylenbornadienen. Eine Erhöhung der π -Ladungsdichte der semicyclischen C=C-Bindung kann nur bei den mit elektronenziehenden Gruppen substituierten Methylenbornadienen und Heptafulvenen, nicht aber bei den unsubstituierten Derivaten beobachtet werden. Die beim unsubstituierten **227a** beobachtete "lokalisierte" Polarisierung tritt auch bei allen anderen Derivaten in nahezu gleichem Maße auf. Die bei elektronenakzeptorsubstituierten Derivaten beobachtete relative diamagnetische Verschiebung des C_β -Signals (bezogen auf das Signal des entsprechenden Quadricyclanderivats) spricht für den Ausgleich des Ladungsdefizits an C_β durch homokonjugative Wechselwirkung mit den endocyclischen C=C-Bindungen und läßt sich unter der Annahme einer Änderung der chemischen Verschiebung von 160 ppm pro Elementarladung quantifizieren.

*) Dieser Wert dürfte eher noch höher sein, da die durch die Überkompensation formal erzeugte negative Partialladung an C_α durch die elektronenziehenden Gruppen wieder ausgeglichen wird. Außerdem bleibt unberücksichtigt, daß nicht nur C_β , sondern alle anderen Ring-C-Atome einen gewissen, wenn auch geringen Anteil des Ladungsdefizits ausgleichen.

Die homokonjugative Wechselwirkung wird auch durch die ^{13}C -chemische Verschiebung von C-2,C-3 und C-5,C-6, durch die ^1H -chemische Verschiebung von 2-H,3-H und 5-H,6-H sowie der $J_{\text{C-H}}$ -Kopplungskonstanten von C-2,C-3 und C-5,C-6 angezeigt. Qualitative Abschätzungen stimmen zumeist gut überein.

Analoge Vergleiche der Heptafulvene mit den Methylen cycloheptanen zeigen, daß ein an C-1 herrschendes Ladungsdefizit vom Cycloheptatriengerüst nicht nur ausgeglichen, sondern erheblich überkompensiert wird. Die qualitative Abschätzung stimmt mit den aus Dipolmomenten gewonnenen Vorstellungen über das Ausmaß der Polarisierung gut überein, was indirekt als Bestätigung dafür gesehen werden kann, daß den beobachteten Effekten bei den Methylen norbornadienen reale Bedeutung zukommt.

Die für **227a** konstatierte spektroskopische Besonderheit dürfte mehr eine spezielle Eigenschaft dieser semicyclischen Doppelbindung und nicht so sehr die Konsequenz einer substantiellen, von Ladungstrennung begleiteten "Homo"- oder "Bicycloaromatizität" sein.

Eine andere Deutung der "lokalisierten" Polarität der semicyclischen Doppelbindung geht davon aus, daß die Wechselwirkung zwischen den besetzten Orbitalen von semi- und endocyclischer Doppelbindung destabilisierend ist und durch Verringerung der Elektronendichte an C-7 abgeschwächt wird. Entsprechende Orbitalenergien (PE) verschiedener Methylen norbornadiene wurden zwar von R.W. Hoffmann¹⁶³⁾ gemessen, lassen aber ebenso wie die ^{13}C -NMR-Daten eine abschließende Diskussion noch nicht zu.

5. Experimenteller Teil

Es wurden folgende Geräte benutzt:

1. Kernresonanz

^1H -NMR:	60 MHz: Varian A 60 und A 60 D
	90 MHz: Varian ERM 390
	Bruker WH 90
	100 MHz: Varian HA 100-D
	180 MHz: Bruker HX 180
	270 MHz: Bruker HX 270
	360 MHz: Bruker HX 360
^{13}C -NMR:	22.6 MHz: Bruker WH 90
	25.2 MHz: Varian XL 100
	45.3 MHz: Bruker HX 180
^{19}F -NMR:	84.6 MHz: Bruker WH 90

Soweit nichts anderes vermerkt, wurden die ^1H -NMR-Spektren bei 60 MHz (interner Standard Tetramethylsilan: $\tau_{\text{TMS}} = 10.00$) und die ^{13}C -NMR-Spektren bei 25.2 MHz (interner Standard Tetramethylsilan: $\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm) aufgenommen (Meßtemperatur 27 °C).

Herrn Prof. Dr. H. Fritz von der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, Herrn Prof. Dr. H. Volz von der Universität Karlsruhe und Herrn Dr. D. Hunkler danke ich für die Aufnahme von Kernresonanzspektren und deren Diskussion.

Frau R. Leppert, Frau J. Bittel und den Herren G. Schwander F. Schillinger und F. Reinbold möchte ich für zahlreiche ^1H -NMR-Messungen danken.

2. UV-Spektren

Spektralphotometer Zeiss DMR 21
Zeiss RPQ 20 A/C

3. IR-Spektren

Perkin Elmer PE 125, Perkin Elmer Infracord

Frl. C. Menz und Frau K. Keller danke ich für die Aufnahme der Spektren.

4. **Massenspektren**

Atlas CH-4

Herrn Dr. *W. Karl* und Herrn Dipl.-Chem. *J. Wörth* sowie Herrn Dr. *W. Richter* von der Firma Ciba-Geigy AG, Basel danke ich für die Spektren.

5. **Schmelzpunkte**

Monoskop IV der Fa. *H. Bock*, Frankfurt/M.

FP 2 der Fa. Mettler, Gießen

Büchi Schmelzpunktsapparatur der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

6. **Tauchlampen** für Belichtungen

Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q 81 (80 Watt)

Alle Belichtungen wurden, soweit nicht anders vermerkt, in 300 ml wasserfreiem, stickstoffgesättigtem Lösungsmittel bei -30 °C durchgeführt.

Die **Elementaranalysen** wurden in der Analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg durchgeführt. Frau *H. Bähr* danke ich für ihre Sorgfalt.

Bei der **Säulenchromatographie** wurden Kieselgel Woelm 0.05-0.20 mm, Aluminiumoxid Woelm 200 (sauer, neutral und basisch) und Sephadex Pharmacia, für die präparative **Schichtchromatographie** (PSC) Kieselgel Merck PF₂₅₄ verwendet.

Alle **Reaktionen** wurden unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die **Ausbeuten** wurden, falls nicht anders vermerkt, am isolierten Produkt bestimmt.

Für **kinetische Messungen** wurde die Reaktion unter Stickstoff in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im Heizbad (Lauda NS S 15/22 mit Lauda PTR-Regler R 52 Electronic; Meßgerätewerk Lauda, Temperaturschwankung weniger als 0.1 K) durchgeführt. Die Bestimmung der relativen Konzentration erfolgt H-NMR-spektroskopisch gegenüber einem internen Standard. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ bzw. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k sowie Aktivierungsenergie E_a , Frequenzfaktor $lq A$, Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und Aktivierungs-

entropie $\Delta S^\ddagger$ wurden rechnerisch (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ermittelt.

Für ihre Mithilfe bedanke ich mich besonders bei Herrn A. Beck, und Herrn R. Ehrig sowie Fr. M. Lutterbeck und den Herren G. Fehrenbach, M. Froom und E. Werle.

8,8-Dicyan-3-methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**28a**):

Die Lösung von 3.18 g (30 mmol) **34** und 2.05 g (31 mmol) Malodinitril in 3 ml Methanol wird mit 2 Tropfen Triethylamin versetzt, 2 h bei 0 °C und dann 1 h bei -20 °C gehalten. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und aus Ether umkristallisiert; 4.00 g (87 %) farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 97 °C.

UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 250 nm (18400).-

IR (KBr): 3100, 3090, 3085 (C-H), 2230 (C≡N), 1616 (C=C), 1325, 1309, 1237, 994, 904, 875, 828, 748, 574 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.35-7.6 (m, 1-,5-,6-,7-H), 7.8-8.0 (m, 2-,4-H).-

¹³C-NMR (CCl₄/[D₆]Aceton 1:1): δ = 192.7 (C-3), 112.1 (CN), 76.5 (C-8), 27.6 (C-2,-4), 24.9 ppm (24.9 (C-1,-5,-6,-7)).-

C₁₀H₆N₂ (154.2) Ber. C 77.91 H 3.92 N 18.17

Gef. C 78.10 H 4.08 N 18.05

Kinetik (Lösungsmittel C₆D₆; interner Standard 1,2,4,6-Tetrachlorbenzol): **28a**→**40a**+**41a**

$t_{1/2}$ (80 °C) = 8.0 min.

([D₃]Acetonitril; Nitromethan): **28a**→**40a**+**41a**

$t_{1/2}$ (80 °C) = 1.5 min.

([D₄]Methanol; Tetramethylsilan): **28a**→**40a**+**43**+**44**

$t_{1/2}$ (80 °C) = 0.4 min.

([D₅]Pyridin; Tetramethylsilan): **28a**→Polymere

$t_{1/2}$ (100 °C) = 20 s.

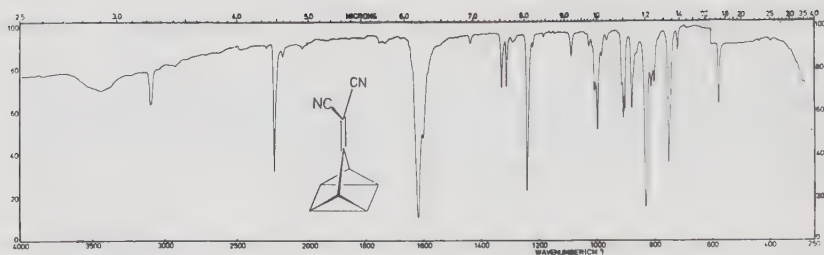


Abb. 27. IR-Spektrum von **28a** (KBr)

8-Carbomethoxy-8-cyano-3-methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan (**28b**):

Die Lösung von 3.18 g (30 mmol) **34** und 15 g (150 mmol) Cyanessigsäuremethylester in 150 ml wasserfreiem Benzol werden mit 1.5 g Ammoniumacetat und 3 Tropfen Essigsäure versetzt und 3 d gerührt. Der Katalysator wird jeweils nach 24 h erneuert. Die organische Phase wird zehnmal mit 60 °C warmem Wasser gewaschen, das nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl aus wenig Ether bei -20 °C kristallisiert: 3.7 g (66 %) farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 82 °C.

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 252 nm (18000).-

IR (KBr): 3145, 3090, 2950, 2840 (C-H), 2220 (C≡N), 1726 (C=O), 1617 (C=C), 1436, 1249, 1243 (C-O), 1203, 1178, 1018, 910, 874, 817, 748, 700 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.09 (s, OCH₃), 6.9 - 7.15 (m, 2-H), 7.5 - 7.75 (m, 1-,5-,6-,7-H), 7.8 - 8.05 (m, 4-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 189.2 (C-3), 162.9 (CO), 116.4 (CN), 97.4 (C-8), 52.5 (CH₃), 28.5 (C-4), 25.4 (C-2 und C-5,-6), 23.0 ppm (C-1,-7).-

C ₁₁ H ₉ NO ₂ (187.2)	Ber.	C 70.58	H 4.85	N 7.48
	Gef.	C 70.30	H 4.95	N 7.52

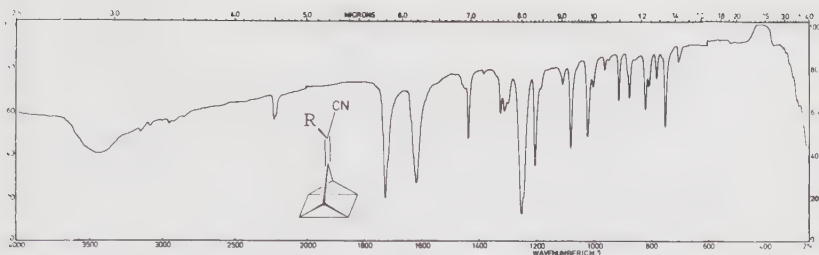


Abb. 28. IR-Spektrum von **28b** (KBr)

8,8-Dicyan-3-methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en (**40a**) und
8,8-Dicyan-2-methylenbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**41a**):

Die Lösung von 4.00 g (26 mmol) **28a** in 200 ml wasserfreiem Aceton wird im Dunkeln 30 min bei 80 °C gehalten. Danach filtriert man die braune, erkaltete Lösung durch eine 4 cm dicke Kieselgelschicht (≈ 25 g) und entfernt das Lösungsmittel. Das kristalline Gemisch von **2** und **3** (Verhältnis ca. 4:1; 3.20 g (80 %)) wird dreimal aus ca. 70 - 100 ml Ether umkristallisiert: 2.00 g (50 %) farblose, licht- und luftunempfindliche Kristalle von **40a**, Schmp. 130 °C. Der Rückstand der Mutterlaugen wird durch PSC (5 Platten, Ether/Pentan 7:3) getrennt. Aus der oberen Zone eluiert man 0.70 g 17.5 %) **41a**, Schmp. 84 °C (Ether), aus der unteren Zone weitere 0.50 g (12.5 %) **40a** (Gesamtausbeute 62.5 %).

40a:

UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 315 nm (14400).-

IR (KJ): 3110, 3100, 3065, 3050 (C-H), 2220 (C $\equiv$ N), 1590, 1531 (C=C), 1335, 1314, 1126, 1098, 1055, 1009, 952, 927, 920, 880, 841, 752, 740, 705, 581, 405, 397 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.25 (dd, 5-H), 3.80 (ddd, 4-H), 6.55 (dd, 1-,7-H), 6.65 (m, 2-H), 7.40 (m, 6-H), $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.5$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 5.0$ Hz.-

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\tau = 4.1 - 4.3$ (m, 4-,5-H), 7.20 (m, 6-H), 7.58 (dd, 1-,7-H), 8.45 (m, 2-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ 1:1): $\delta = 164.9$ (C-3), 144.4 (C-5), 117.6 (C-4), 112.2 (CN), 111.3 (CN), 79.4 (C-8), 40.8 (C-2), 33.7 (C-6), 27.8 ppm (C-1,-7); $J_{\text{C-1,H}} = 210$ Hz.-

MS (70 eV): $m/e = 155$ ($\text{M}^+ + \text{H}$, 10 %), 154 (M^+ , 100 %), 153 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 10 %), 128 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$, 43 %), 127 ($\text{M}^+ - \text{HCN}$, 78), 103 (11 %), 101 (12 %), 100 ($\text{M}^+ - 2 \text{HCN}$, 9 %), 77 (7 %), 76 (10 %), 75 (10 %), 63 (9 %), 62 (5 %), 52 (5 %), 51 (10 %), 50 (13 %), 39 (14 %), 38 (5 %), 27 (5 %); $m^* = 104.7$ ($154 \rightarrow 127 + \text{HCN}$), 79.7 ($128 \rightarrow 101 + \text{HCN}$), 78.7 ($127 \rightarrow 100 + \text{HCN}$).-

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2$ (154.2) Ber. C 77.91 H 3.92 N 18.17
Gef. C 78.00 H 4.15 N 18.21

Kinetik (C_6D_6 ; 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol): **40a** $\rightarrow$ **41a**
 $t_{1/2}$ (130 °C) = 225 min.

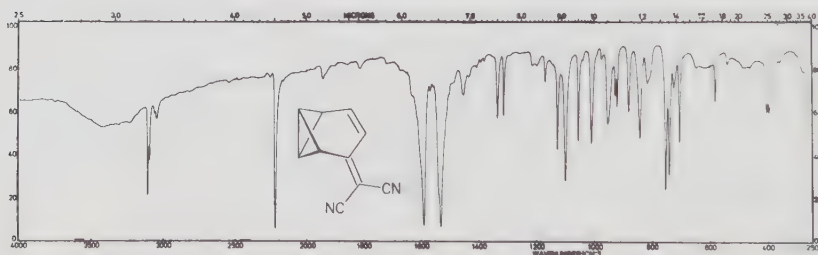


Abb. 29. IR-Spektrum von **40a** (KBr)

41a:

UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 303 nm (17200).-

IR (KBr): 3065, 2940 (C-H), 2220 (C $\equiv$ N), 1575, 1570, 1550, 1540 (C=C), 1355, 1255, 1240, 1165, 1145, 1095, 1060, 1030, 990, 895, 865, 840, 800, 735, 670, 570, 340 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 2.75 (ddd, 4-H), 3.24 (d, 3-H), 3.46 (d, 6-H (7-H)), 3.58 (d, 7-H (6-H)), 5.65 - 5.8 (m, 1-,5-H);
 $\tau_{1,4(4,5)} = 1.0$, $J_{3,4} = 5.5$, $J_{4,5(1,4)} = 2.5$, $J_{6,7} = 2.5$ Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 178.8 (C-2), 156.3 (C-4), 142.0 (C-6 (C-7)), 135.9 (C-7 (C-6)), 131.8 (C-3), 113.2 (CN), 112.5 (CN), 76.5 (C-8), 56.4 (C-1 (C-5)), 52.0 ppm (C-5 (C-1)).-

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2$ (154.2) Ber. C 77.91 H 3.92 N 18.17

Gef. C 77.93 H 4.13 N 17.84

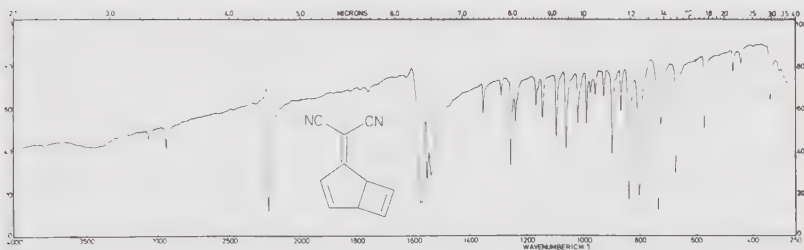


Abb. 30. IR-Spektrum von **41a** (KBr)

E-8-Carbomethoxy-8-cyan-3-methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en (**40b**),

Z-8-Carbomethoxy-8-cyan-3-methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en (**40c**),

E-8-Carbomethoxy-8-cyan-2-methylen-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**41b**) und

Z-8-Carbomethoxy-8-cyan-2-methylen-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**41c**):

Die Lösung von 1.86 g (10 mmol) **28b** in 100 ml wasserfreiem Acetonitril wird im Dunkeln 2 h bei 80 °C gehalten. Nach Abdampfen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand über Kieselgel (60/5 cm, 400 g, Ether/Pentan 7:3). Die erste Fraktion enthält 290 mg (16 %) eines Gemisches der beiden farblosen *E/Z*-Isomere **41b** und **41c** (Verhältnis 1:1), das nach Aufnehmen in 0.6 ml Ether

bei -20°C kristallisiert (Schmp. $40 - 45^{\circ}\text{C}$).

Die zweite Fraktion enthält 1.19 mg (64 %) eines Gemisches von **40b** und **40c** (Verhältnis 1:1), das nach Anreiben mit wenig Ether kristallisiert (Schmp. $80 - 85^{\circ}\text{C}$). Die *E/Z*-Isomeren **40b,c** bzw. **41b,c** sind durch keine der üblichen Chromatographie-Techniken voneinander zu trennen; lediglich durch mehrfache verlustreiche fraktionierte Kristallisation aus einem Petrolether ($40 - 60^{\circ}\text{C}$) / Ether-Gemisch gelingt eine Anreicherung von **40c** bzw. **41c**.

40b,c:

UV (Ethanol) (Gemisch): λ_{max} (ϵ) = 315 nm (15300).-

IR (KBr) (Gemisch): 3110, 3095, 2950, 2835 (C-H), 2215 (C $\equiv$ N),
1718 (C=O), 1594, 1546 (C=C), 1431, 1313, 1243 (C-O),
1109, 1020, 924, 852, 781, 752, 727 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) (*E*-Isomer **40b**): τ = 2.80 (ddd, 4-H), 3.34 (dd, 5-H), 6.18 (s, CH_3), 6.56 (m, 2-H), 6.63 (dd, 1-,7-H), 7.46 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.5$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 5.0$ Hz.-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) (*Z*-Isomer **40c**): τ = 3.26 (dd, 5-H), 3.73 (ddd, 4-H), 5.38 (m, 2-H), 6.16 (s, CH_3), 6.69 (dd, 1-,7-H), 7.42 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.5$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 5.0$ Hz.-

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ (187.2) (Gemisch) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48
Gef. C 70.32 H 5.04 N 7.26

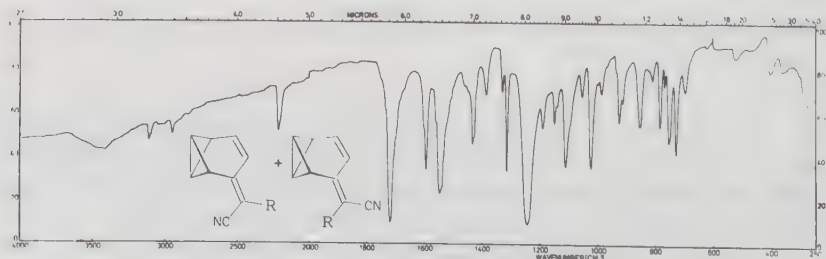


Abb. 31. IR-Spektrum von **40b,c** (KBr)

41b,c:

UV (Ethanol) (Gemisch): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 304 \text{ nm} (13300)$. -

IR (Film) (Gemisch): 3050, 2950, 2840 (C-H), 2215 (C≡N), 1716 (C=O), 1577, 1542 (C=C), 1430, 1316, 1292, 1255, 1214, 1115, 1107, 1085, 1054, 1026, 832, 791, 725, 650 cm^{-1} . -

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) (*E*-Isomer **41b**): $\tau = 2.46$ (d, 3-H), 2.85 (dd, 4-H), 3.50 (m, 6-H (7-H)), 3.56 (m, 7-H (6-H)), 5.77 (m, 1-H), 5.87 (m, 5-H), 6.16 (s, CH_3); $J_{3,4} = 5.5$, $J_{4,5} = 2.8 \text{ Hz}$. -

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) (*Z*-Isomer **41c**): $\tau = 2.82$ (dd, 4-H), 3.24 (d, 3-H), 3.56 (m, 7-H (6-H)), 3.66 (m, 6-H (7-H)), 5.41 (m, 1-H), 5.87 (m, 5-H), 6.14 (s, CH_3); $J_{3,4} = 5.5$, $J_{4,5} = 2.8 \text{ Hz}$. -

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48

Gef. C 70.31 H 4.91 N 7.22

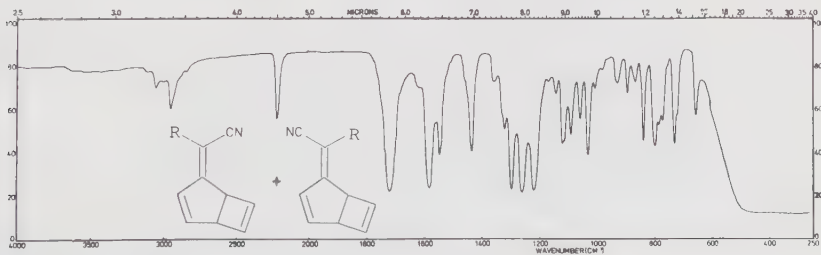


Abb. 32. IR-Spektrum von **41b,c** (KBr)

anti-7-Methoxy-8,8-dicyan-2-methylenbicyclo[2.2.1]hept-5-en (**43**) und

exo-6-Methoxy-8,8-dicyan-3-methylenbicyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan (**44**):

Die Lösung von 3.08 g (20 mmol) **28a** in 60 ml wasserfreiem Methanol wird 30 min bei 50 °C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, 80/4

cm, 350 g, Ether/Pentan 7:3) getrennt. Die erste Fraktion enthält 1.00 g (27 %) farbloses **43**, Schmp. 48 °C (Petrolether (30 - 40 °C), - 20 °C), die zweite Fraktion 2.42 g (65 %) farbloses **44**, Schmp. 76 °C (Petrolether (30 - 40 °C), - 20 °C).

43:

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 245 (11600), 225 nm (sh, 8100).-

IR (KBr): 3060, 3005, 2995, 2930 (sh), 2915, 2830 (C-H), 2225 (C≡N), 1614, 1560 (C=C), 1450, 1441, 1409, 1344, 1321, 1247, 1215, 1188, 1150, 1120 (sh), 1098, 1009, 987, 930, 888, 829, 754, 635, 551 cm⁻¹.-

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 3.60 (m, 6-H), 4.04 (m, 5-H), 6.13 (m, 1-H), 6.33 (ddd, 7-H), 6.74 (s, CH₃), 6.88 (m, 4-H), 7.10 (dd, 3_{ex}-H), 7.67 (dd, 3_{en}-H); $J_{1,4}$ = 1.5, $J_{1,5}$ = 1.5, $J_{1,6}$ = 3.3, $J_{1,7}$ = 1.5, $J_{3\text{ex},3\text{en}}$ = 17.3, $J_{3\text{ex},4}$ = 3.5, $J_{3\text{ex},5}$ = 0.8, $J_{3\text{en},7}$ = 1.7, $J_{4,5}$ = 3.5, $J_{4,7}$ = 1.5, $J_{5,6}$ = 6.0 Hz.-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 188.0 (C-2), 140.2 (C-5), 128.7 (C-6), 112.1 (CN), 111.9 (CN), 94.4 (C-7), 81.5 (C-8), 56.7 (C-9), 55.1 (C-1), 44.2 (C-4), 34.9 ppm (C-3).-

C₁₁H₁₀N₂O (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.04
Gef. C 70.73 H 5.65 N 14.90

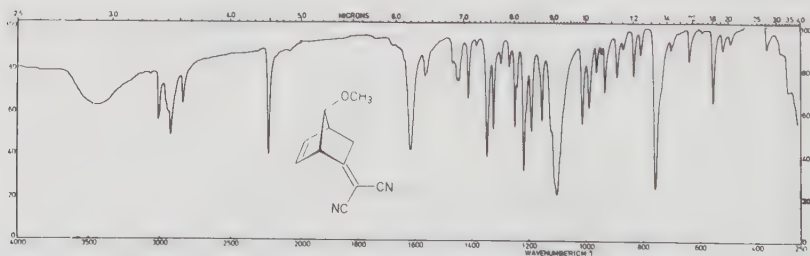


Abb. 33. IR-Spektrum von **43** (KBr)

44:

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 267 nm (17500).-

IR (KBr): 3095, 3055, 3000, 2965, 2945, 2930, 2905, 2825 (C-H),
2225 (C $\equiv$ N), 1591 (C=C), 1455, 1402, 1365, 1333, 1306,
1289, 1252, 1205, 1186, 1128, 1106, 1047, 1036, 1009,
990, 923, 815, 789, 776, 717, 658, 560, 450 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): τ = 6.02 (dd, 6-H), 6.80 (s, CH_3), 6.85
(m, 5-H), 7.02 (ddd, 1-H), 7.21 (m, 7-H), 7.21 (d,
4_{en}-H), 7.26 (dd, 4_{ex}-H), 7.30 (dd, 2-H); $J_{1,2}$ = 3.5,
 $J_{1,5}$ = 3.5, $J_{1,7}$ = 3.0, $J_{2,7}$ = 6.0, $J_{4\text{ex},5}$ = 4.8,
 $J_{4\text{en},5}$ = 0, $J_{5,6}$ = 7.0, $J_{6,7}$ = 3.0 Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 190.1 (C-3), 112.9 (CN), 112.7 (CN), 77.6
(C-8), 68.8 (C-6), 55.3 (CH_3), 42.2 (C-2), 38.7 (C-4),
33.8 (C-1 (-5,-7)), 33.5 (C-5 (-1,-7)), 30.3 ppm (C-7,
(-1,-5)).-

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.04
Gef. C 70.85 H 5.61 N 15.02

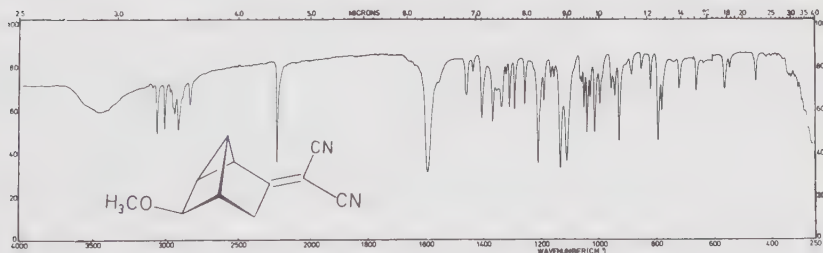


Abb. 34. IR-Spektrum von **44** (KBr)

8,8-Dicyan-7-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (27a):

Die Lösung von 1.54 g (10 mmol) **28a** und 1.02 g (1 mmol $\hat{=}$ 10 mol-%)
 $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ in 50 ml wasserfreiem Benzol wird 24 h bei 50 °C ge-
rührt. Danach trennt man durch Säulenchromatographie (Kieselgel,

60/3 cm, 150 g, Benzol/Essigester 9:1) die schnellaufende violette Fraktion (Katalysator) von den nachfolgenden Mischfraktionen bis einschließlich der letzten gelben ab.

Letztere trennt man durch PSC (6 Platten, Ether/Pentan 1:1, 2x entwickelt), wobei die erste Zone 830 mg (54 %) **27a** enthält, das aus Ether in feinen farblosen Nadeln, Schmp. 133 °C, kristallisiert. Aus der zweiten Zone lassen sich 75 mg (5 %) **41a**, aus der dritten Zone 150 mg (10 %) **40a** und aus der vierten, gelben Zone 185 mg (12 %) **39a**^{43,44} isolieren.

UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 267 nm (11100).-

IR (KBr): 3100, 3080, 3035, 3020 (C-H), 2230 (C≡N), 1615 (C=C), 1308, 1298, 1187, 955, 910, 839, 830, 790, 737, 663, 493 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.09 (m, 2-,3-,5-,6-H), 5.74 (m, 1-,4-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 191.3 (C-7), 140.0 (C-2,-3,-5,-6), 111.0 (CN), 59.3 (C-8), 50.7 (C-1,-4); $J_{C-2,H} = J_{C-3,H} = J_{C-5,H} = J_{C-6,H} = 183$ Hz.-

C₁₀H₆N₂ (154.2) Ber. C 77.91 H 3.92 N 18.17
Gef. C 77.82 H 4.02 N 17.95

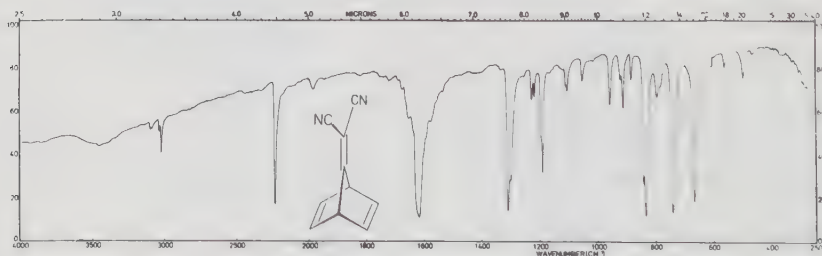


Abb. 35. IR-Spektrum von **27a** (KBr)

8-Carbomethoxy-8-cyan-7-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**27b**),
8-Carbomethoxy-8-cyanheptafulven (**39b**):

Die Lösung von 750 mg (4 mmol) **28b** und 400 mg (0.4 mmol $\approx$ 10

mol-%) $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ in 30 ml wasserfreiem Benzol wird 24 h bei 50°C gerührt und anschließend der Katalysator säulenchromatographisch (40/2 cm, 50 g, Benzol/Essigester 9:1) von den nachlaufenden Produkten abgetrennt. Die Trennung der Produkte durch PSC (4 Platten, Ether/Pentan 1:1, zweimal entwickelt) ergibt 4 Fraktionen: die erste enthält 360 mg (48 %) **27b**, das aus Petrolether ($30 - 50^\circ\text{C}$) bei -20°C in farblosen Kristallen, Schmp. 58°C , ausfällt. Die zweite bzw. dritte Fraktion enthält 30 mg **41b,c** (4 %) bzw. 70 mg (9 %) **40b,c**. Die vierte, gelbe Fraktion enthält 60 mg (8 %) **39b**, aus Cyclohexan lange rote Nadeln, Schmp. 129°C .

27b:

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 268 nm (11100).-

IR (Film): 3090, 3000, 2950, 2840 (C-H), 2215 (C $\equiv$ N), 1720 (C=O), 1625, 1438, 1326, 1268, 1189, 1160, 963, 908, 836, 743 cm^{-1} .-

^1H -NMR (CDCl_3): τ = 2.9 - 3.25 (m, 2-,3-,5-,6-H), 4.9 - 5.15 (m, 1-H), 5.65 - 5.9 (m, 4-H), 6.22 (s, CH_3).-

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 188.7 (C-7), 162.9 (CO), 140.5 (C-2,-6 (C-3,-5)), 140.3 (C-3,-5 (C-2,-6)), 114.5 (s, CN), 77.7 (C-8), 52.6 (CH_3), 52.4 (C-1 (C-4)), 48.8 ppm (C-4 (C-1)); $J_{\text{C-2,H}} = J_{\text{C-6,H}} = 181$, $J_{\text{C-3,H}} = J_{\text{C-5,H}} = 181$ Hz.-

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48

Gef. C 70.33 H 4.96 N 7.32

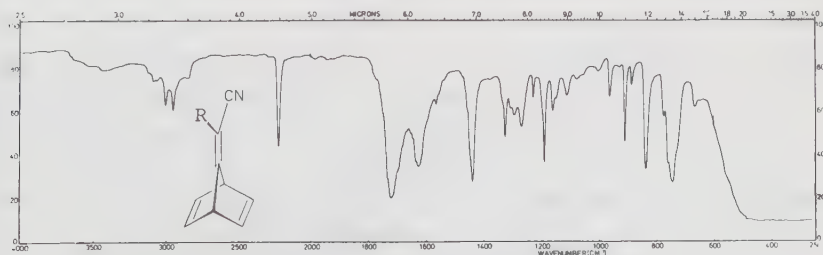


Abb. 36. IR-Spektrum von **27b** (KBr)

39b:

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 403 (sh, 21800), 389 (24100), 367 (sh, 16700), 269 (sh, 7800), 255 nm (11900); Absorptionsbeginn bei ca. 570 nm.-

IR (KBr): 2955 (C-H), 2195 (C $\equiv$ N), 1693 (C=O), 1626, 1515, 1490, 1423, 1399, 1259, 1236, 1221, 1178, 1125, 1117, 1018, 829, 777, 576, 564, 527 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 1.1 - 1.55 (m, 2-H), 2.35 - 2.7 (m, 7-H), 2.9 - 3.25 (m, 3-,4-,5-,6-H), 6.17 (s, CH_3).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 164.7 (C-1), 161.5 (CO), 138.2 (d), 137.5 (d), 137.3 (d), 137.1 (d), 136.5 (d), 134.9 (d), 118.3 (CN), 90.0 (C-8), 52.0 ppm (CH_3).-

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48

Gef. C 70.71 H 4.96 N 7.38

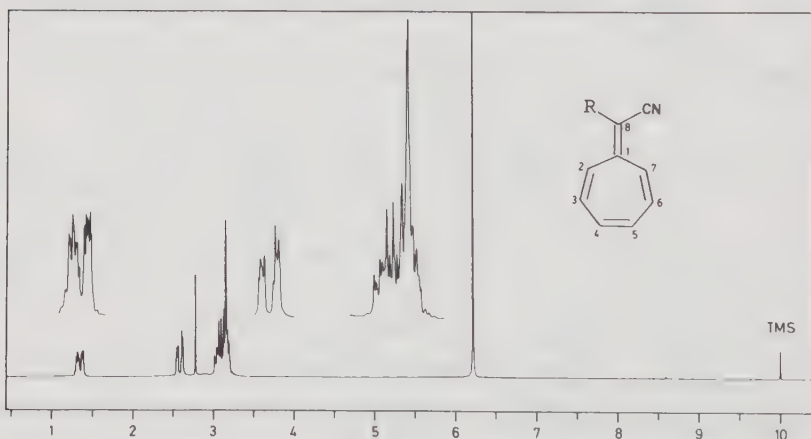


Abb. 37a. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **39b** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

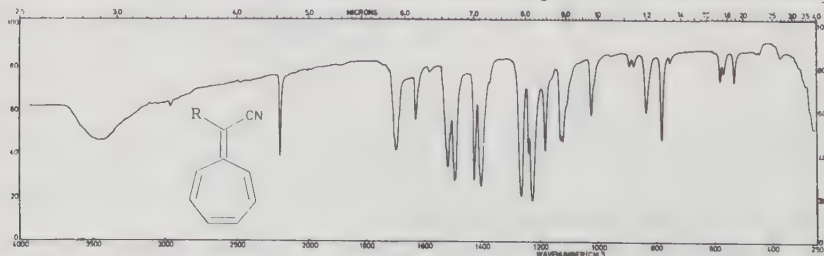


Abb. 37b. IR-Spektrum von **39b** (KBr)

Umlagerung von **40a** mit $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$:

Die Lösung von 154 mg (1 mmol) **40a** und 50 mg ($0.05 \text{ mmol} \hat{=} 5 \text{ mol-\%}$) $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ wird in 50 ml wasserfreiem Benzol 20 h lang bei 60°C gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert an einer Kieselgelsäule (30/1.5 cm, 20 g, Benzol/Essigester 7:3). Von dem vorauslaufenden Komplex trennt man in der zweiten, gelben Zone 150 mg (97 %) **39a** ab.

Umlagerung von **40b** mit $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$:

Die Lösung von 187 mg (1 mmol) des *E/Z*-Gemisches **40b,c** und 50 mg ($0.05 \text{ mmol} \hat{=} 5 \text{ mol-\%}$) $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ wird in 50 ml wasserfreiem Benzol 20 h lang bei 60°C gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert an einer Kieselgelsäule (30/1.5 cm, 20 g, Benzol/Essigester 7:3). Von dem vorauslaufenden Komplex trennt man in der zweiten, gelben Zone 181 mg (97 %) **39b** ab.

Umlagerung von **40a** mit AgBF_4 :

Die Lösung von 154 mg (1.0 mmol) **40a** in 50 ml wasserfreiem Benzol wird unter Zusatz von 10 mg ($0.05 \text{ mmol} \hat{=} 5 \text{ mol-\%}$) Silbertetrafluoroborat 5 h lang bei 50°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man an einer Kieselgelsäule (30/1.5 cm, 20 g, Benzol/Essigester 7:3): 145 mg (94 %) **39a** in der gelben Zone.

Umlagerung von **40b** mit AgBF_4 :

Die Lösung von 187 mg (1.0 mmol) **40b** in 50 ml wasserfreiem Benzol wird unter Zusatz von 10 mg ($0.05 \text{ mmol} = 5 \text{ mol-\%}$) Silbertetrafluoroborat 5 h lang bei 50°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand (Kieselgel, 30/1.5 cm, 20 g, Benzol/Essigester 7:3): 175 mg (94 %) **39b**.

Belichtung von **27a**:

Die Lösung von 770 mg (5 mmol) **27a** in 300 ml Acetonitril (Vycor-filter) wird bei -30°C 5 h belichtet (Umsatz 77 %). Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man den roten Rückstand an einer Kieselgelsäule (60/3 cm, 150 g, Ether/Pentan 7:3). Die erste Fraktion enthält 180 mg (23 %) unumgesetztes **27a**, die farblose zweite 50 mg (6.5 %; 8 % bezogen auf den Umsatz) **28a**, die dritte 400 mg (52 %; 67 % bezogen auf den Umsatz) **39a**.

Bei der acetonsensibilisierten Belichtung (300 ml, Pyrexfilter) von **27a** erhält man von 770 mg (5 mmol) **27a** nach 5 h (80 % Umsatz) 154 mg (20 %) **27a**, 25 mg (3 %) **28a** und 593 mg (77 %) **39a**.

Belichtung von **28a**:

Die Lösung von 770 mg (5 mmol) **28a** in 300 ml wasserfreiem Aceton (Pyrexfilter) wird bei -30°C 5 h belichtet (Umsatz 80 %). Nach Abdampfen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel (60/2 cm, 70 g) mit Ether/Pentan 7:3. Die erste farblose Fraktion enthält 150 mg (20 %) restliches **27a**, die zweite gelbe Fraktion 560 mg (73 %; 91 % bezogen auf den Umsatz) **39a**.

Bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel (Vycorfilter) erhält man nach ca. 7 h einen Umsatz von 80 % und eine Ausbeute an **39a** von 70 % (87 % bezogen auf den Umsatz).

Belichtung von **40a**:

Die Lösung von 770 mg (5 mmol) **40a** in 300 ml wasserfreiem Aceton wird bei -30°C bis zum vollständigen Umsatz belichtet (2 h). Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus Methanol: 710 mg (92 %) **39a**, feine lange, rote Nadeln.

Verwendet man wasserfreies Acetonitril als Lösungsmittel (Vycorfilter) ist der Umsatz nach 3 h vollständig. Analoge Aufarbeitung ergibt 89 % an **39a**.

Belichtung von 41a:

Die Lösung von 770 mg (5 mmol) **41a** in 300 ml wasserfreiem Aceton wird bei -30°C bis zum vollständigen Umsatz belichtet (Pyrex-filter, 3 h). Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man den roten Rückstand aus Methanol: 700 mg (91 %) **39a**.

In Acetonitril (Vycorfilter) ist der Umsatz nach 4 h vollständig. Analoge Aufarbeitung ergibt 85 % an **39a**.

Belichtungsexperimente mit 27b, 40a,b, 41a,b, 28b und 39b:

Die in Tabelle 11 angeführten Belichtungsversuche wurden nach folgender Vorschrift durchgeführt:

Die Lösung von 560 mg (3 mmol) der Verbindung wurde in 300 ml Lösungsmittel bis zum vollständigen Umsatz (DC-Kontrolle) belichtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert (Aufarbeitungsvariante A), oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel (40/1.5 cm, 30 g, Ether/Pentan 1:1) in die entstandenen Komponenten zerlegt und dann kristallisiert (Aufarbeitungsvariante B).

Tabelle 11. Belichtungsversuche mit **27b**, **28b**, **40b,c**, **41b,c** und **39b**

Verbindung	Lösungsmittel	Filter	Dauer (h) Umsatz (%)	Produkt(e) rel. Ausb. (%)	Variante
28b	Aceton	Pyrex	5 (80)	39b (90)	B
28b	Acetonitril	Vycor	7 (80)	39b (86)	B
40b,c	Aceton	Pyrex	2 (100)	39b (93)	A
40b,c	Acetonitril	Vycor	3 (100)	39b (88)	A
41b,c	Aceton	Pyrex	3 (100)	39b (91)	A
41b,c	Acetonitril	Vycor	4 (100)	39b (86)	A
27b	Aceton	Pyrex	5 (100)	39b (92)	A
27b	Acetonitril	Vycor	5 (77)	39b (67) + 28b (8)	B
39b	Aceton	Pyrex	10 (-)	39b (84)	A
39b	Acetonitril	Vycor	10 (-)	39b (80)	A

11,11-Dicyan-6-methylen-8,9-diazatetracyclo[5.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]dec-8-en (**68**):

Der in nachstehender Reaktion verwendete wasserfreie Ether muß über bas. Al_2O_3 (Akt.-Stufe 0) von Säurespuren und durch Begasen mit hochreinem N_2 (99.999 %) von Sauerstoff befreit werden.

In die bei 0 °C gerührte Lösung von 3.08 g (20 mmol) **40a** in 200 ml Ether werden 1.26 g (30 mmol) Diazomethan in Ether eindestilliert. Nach 30 min bei 0 °C wird der feinkristalline, farblose Niederschlag abgesaugt und zweimal mit eiskaltem Ether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum verbleiben 2.51 g (64 %) **68** (Schmp. 96 °C unter explosionsartiger Zersetzung), das sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden zersetzt; bei -20 °C unter N_2 läßt es sich mehrere d aufbewahren.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 327 (≈ 2500), 275 (≈ 10000), 245 nm (≈ 12000).-

IR (KBr): 3115, 3100, 2920 (C-H), 2215 (C $\equiv$ N), 1576 (C=C), 1542 (N=N), 1247, 1168, 1118, 1068, 1021, 890, 726, 701, 577, 530, 400 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): τ = 5.02 (m, 7-H), 5.09 (st.d, 10'-H), 5.40 (ddd, 10-H), 6.49 (m, 5-H), 7.25 (m, 2-H), 7.5 - 7.7 (m, 1-, 3-, 4-H); $J_{1,7}$ = 8.0, $J_{1,10}$ = 2.5, $J_{1,10'}$ = 8.0, $J_{5,7}$ = 1.0, $J_{7,10}$ = 2.5, $J_{7,10'}$ = 3.5, $J_{10,10'}$ = 18.0 Hz.-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): τ = 4.92 (ddd, 7-H), 5.11 (ddd, 10'-H), 5.36 (ddd, 10-H), 6.50 (m, 1H), 7.09 (m, 1H), 7.51 (m, 2H).-

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4$ (196.2)	Ber.	C 67.34	H 4.11	N 28.55
	Gef.	C -	H -	N -

Von der Verbindung wurde keine korrekte Elementaranalyse erhalten, da bei Verbrennungsversuchen explosionsartige Zersetzung eintritt.

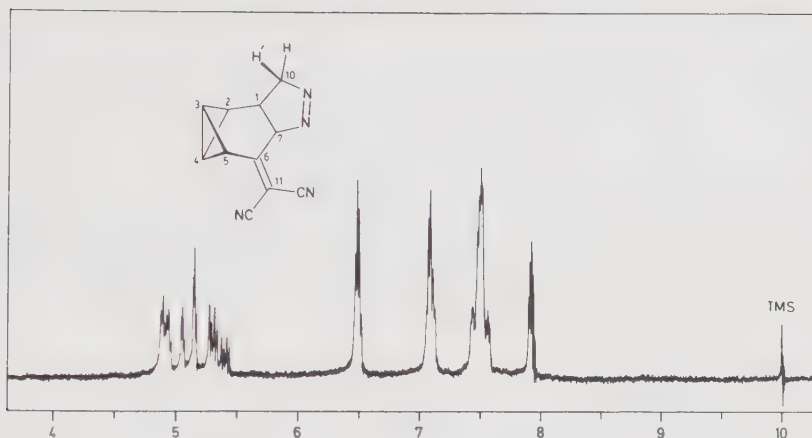


Abb. 38. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3 , -10°C) von **68**

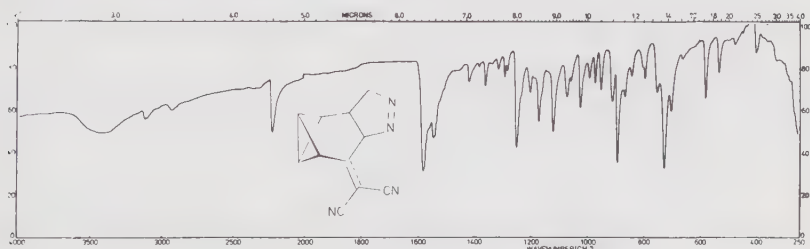


Abb. 39. IR-Spektrum von **68** (KBr)

Belichtung von **68**:

5-Methyl-8,8-dicyan-3-methylen-tricyclo[4.1.0. $0^{2,7}$]hept-4-en (**71**),
4-Methyl-8,8-dicyan-2-methylen-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**72**),
9,9-Dicyan-6-methylen-tetracyclo[5.1.0. $0^{2,4}$. $0^{3,5}$]octan (**69**) und
3-Methyl-8,8-dicyan-1-heptafulven (**73**):

Die Lösung von 2.16 g (11 mmol) **68** in 300 ml mit bas. Al_2O_3 behandeltem wasserfreiem Acetonitril wird 5 h bei -40°C belichtet (Pyrexfilter), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (60/3 cm, 150 g, Ether/Pentan 7:3). Die erste farblose Fraktion enthält 980 mg eines Gemisches der beiden Isomere **69** und **72**, die man durch anschließende Chromato-

graphie an Sephadex (60/3 cm, 150 g, Methanol) voneinander trennen kann: zuerst eluiert man **72** als farbloses Öl, das aus Petroleumäther (30 - 40 °C) bei -20 °C kristallisiert (260 mg, 14 %, Schmp. 61 °C), danach **69**, das ebenfalls aus Petroleumäther (30 - 40 °C) bei -20 °C kristallisiert (720 mg, 39 %, Schmp. 97 °C). Die zweite Fraktion der Kieselgelchromatographie enthält 300 mg (16 %) **71**, das aus Äther in farblosen, breiten Nadeln kristallisiert (Schmp. 157 °C), die dritte gelbe Fraktion enthält 220 mg (12 %) **73**, aus Methanol schöne, fein rote Nadeln (Schmp. 182 °C). Die Gesamtausbeute an **69**, **71**, **72** und **73** beträgt 81 %.

69:

UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 265 nm (17700).-

IR (KBr): 3115, 3045, 3040, 3020, 3005 (C-H), 2220 (C≡N), 1558 (C=C), 1427, 1302, 1141, 1128, 1071, 1041, 1015, 989, 970, 907, 870, 830, 820, 745, 726, 716, 570 cm⁻¹.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): τ = 6.66 (m, 5-H), 7.02 (m, 2-H), 7.37 (st.d, 4-H), 7.67 (ddd, 3-H), 8.10 (m, 7-H), 8.32 (m, 1-H), 8.65 (m, 8-H), 8.95 (m, 8'-H); $J_{1,2}$ = 4.0, $J_{1,7}$ = 7.5, $J_{1,8}$ = 7.0, $J_{1,8'}$ = 4.5, $J_{2,3}$ = 3.0, $J_{2,4}$ = 3.0, $J_{2,5}$ = 3.0, $J_{2,7}$ = 1.0, $J_{3,4}$ = 9.5, $J_{3,5}$ = 3.0, $J_{4,5}$ = 3.0, $J_{4,8}$ = 1.0, $J_{5,7}$ = 1.0, $J_{7,8}$ = 8.0, $J_{7,8'}$ = 4.5, $J_{8,8'}$ = 4.5 Hz.-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 181.4 (C-6), 112.3 (CN), 112.2 (CN), 82.2 (D-9), 42.0 (C-5), 39.7 (C-2), 20.8 (C-8), 17.2 (C-4), 14.3 (C-7), 12.9 (C-1), 7.4 ppm (C-3).

MS (70 eV): m/e = 169 (M⁺ + H, 9 %), 168 (M⁺, 64 %), 167 (M⁺ - H, 39 %), 142 (M⁺ - C₂H₂, 28 %), 141 (M⁺ - HCN, 84 %), 140 (M⁺ - HCN - H, 100 %), 128 (M⁺ - HCN - CH, 16 %), 115 (33 %), 114 (M⁺ - 2 HCN, 55 %), 113 (10 %), 103 (23 %), 88 (12 %), 78 (11 %), 77 (17 %), 63 (17 %), 52 (11 %), 51 (25 %), 50 (15 %), 39 (32 %), 27 (25 %); m^* = 118.3 (168 → 141 + HCN), 117.3 (167 → 140 + HCN), 93.1 (142 → 115 + HCN), 92.2 (141 → 114 + HCN).-

C₁₁H₈N₂ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.65
Gef. C 78.74 H 4.92 N 16.67

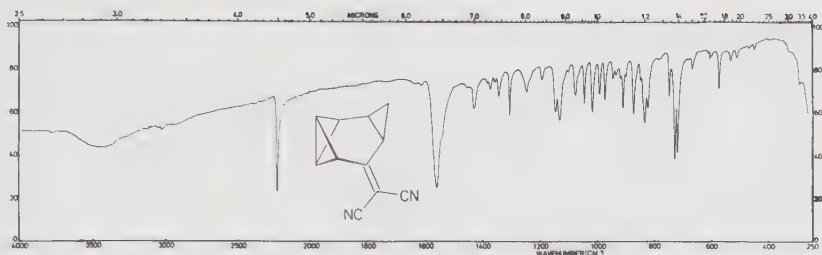


Abb. 40. IR-Spektrum von **69** (KBr)

71:

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 328 nm (21800).-

IR (KBr): 3120, 3110, 2940 (C-H), 2220 (C≡N), 1610, 1541 (C=C), 1465, 1442, 1375 (CH₃), 1362, 1346, 1198, 1100, 1051, 1010, 996, 907, 865, 856, 810, 741, 711, 600 cm⁻¹.-

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 3.96 (dq, 4-H), 6.55 (dd, 1-,7-H), 6.68 (m, 2-H), 7.53 (m, 6-H), 7.93 (d, CH₃); $J_{1,2}$ = $J_{2,7}$ = 2.3, $J_{1,6}$ = $J_{6,7}$ = 2.3, $J_{2,4}$ = 1.5, $J_{2,6}$ = 4.5, $J_{4,6}$ = 1.5, J_{4,CH_3} = 1.4 Hz.-

C₁₁H₈N₂ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.65
Gef. C 78.62 H 4.95 N 16.73

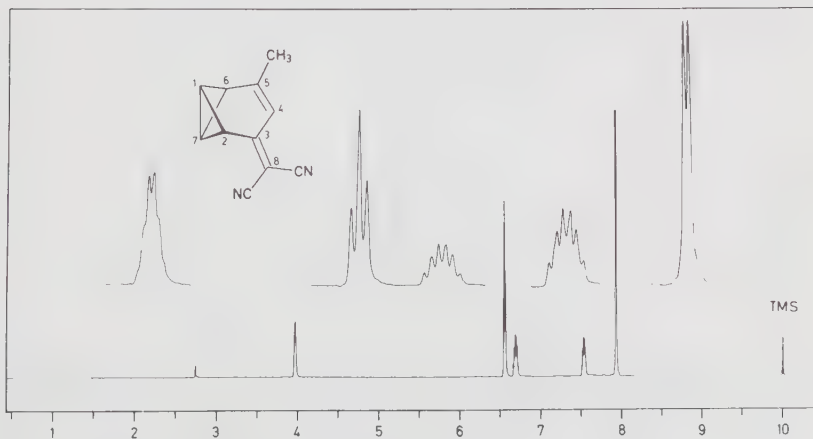


Abb. 41. ¹H-NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl₃) von **71**

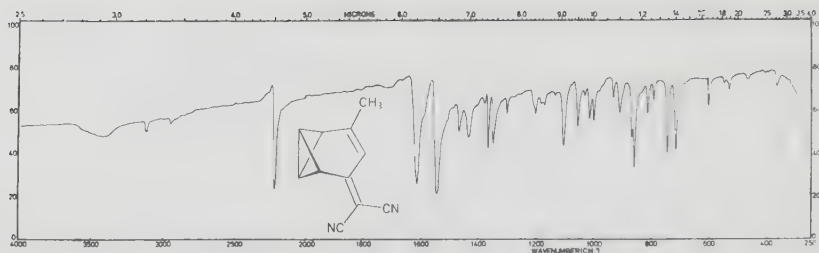


Abb. 42. IR-Spektrum von **71** (KBr)

72:

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 313 nm (19700).-

IR (KBr): 3050, 2980, 2930 (C-H), 2210 (C≡N), 1565, 1545 (C=C), 1428, 1417, 1372 (CH₃), 1335, 1295, 1249, 1155, 1146, 1140, 1061, 1010, 967, 929, 916, 895, 866, 842, 814, 726, 670, 600, 575 cm⁻¹.-

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 3.48 (ddd, 6-H (7-H)), 3.53 (dq, 3-H), 3.60 (dd, 7-H (6-H)), 5.79 (m, 1-H (5-H)), 5.98 (m, 5-H (1-H)), 7.82 (dd, CH₃); $J_{1(5),6(7)} = 0.8$, $J_{3,CH_3} = 1.2$, $J_{5(1),6(7)} = 0.8$, $J_{6,7} = 2.5$, $J_{7(6),CH_3} = 1.2$ Hz.-

C₁₁H₈N₂ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.65

Gef. C 78.35 H 4.97 N 16.73

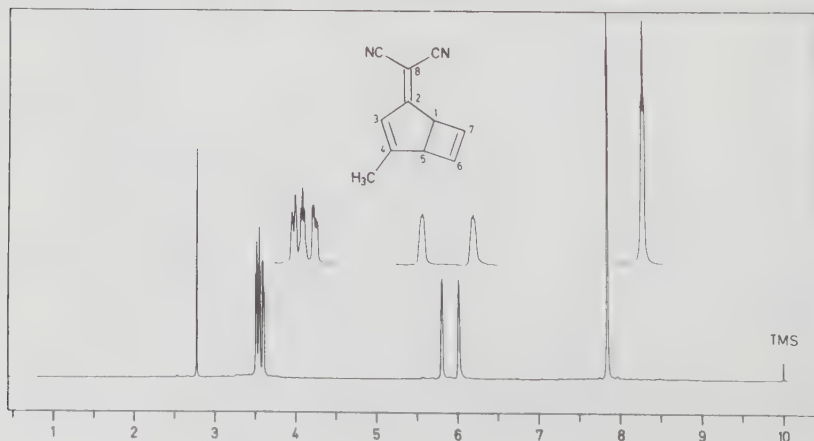


Abb. 43. ¹H-NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl₃) von **72**

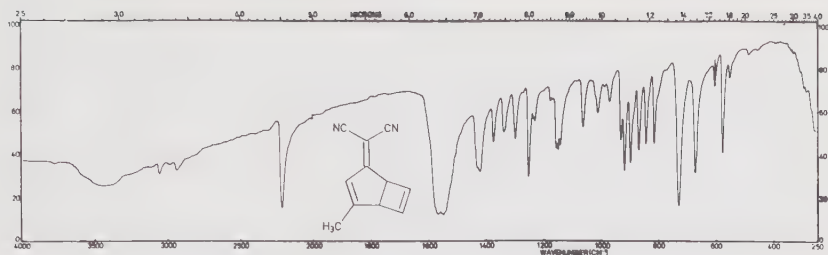


Abb. 44. IR-Spektrum von **72** (KBr)

73:

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 403 (sh, 20000), 388 (22700), 258 (12700), 229 nm (10700).-

IR (KBr): 3040, 3030, 2920 (C-H), 2200 (C≡N), 1635, 1576, 1520, 1491, 1470 (C=C), 1419, 1381 (CH₃), 1365, 1266, 1257, 890, 830, 771, 536 cm⁻¹.-

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 2.72 (st.d, 7-H), 2.79 (m, 2-H), 3.12 (dd, 6-H), 3.21 (dd, 5-H), 3.23 (st.d, 4-H), 7.67 (d, CH₃); $J_{2,4}$ = 1.0, $J_{2,7}$ = 1.0, J_{2,CH_3} = 1.1, $J_{4,5}$ = 10.0, $J_{5,6}$ = 5.0, $J_{5,7}$ = 1.0, $J_{6,7}$ = 10.0 Hz.-

C₁₁H₈N₂ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.65
Gef. C 78.29 H 4.78 N 16.60

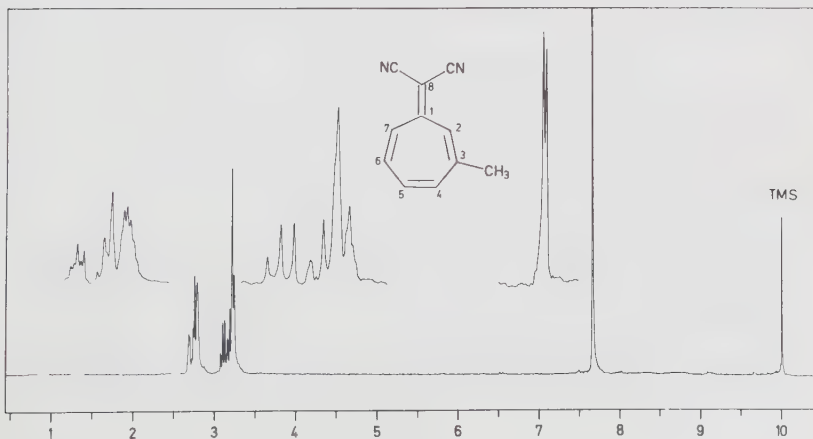


Abb. 45. ¹H-NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl₃) von **73**

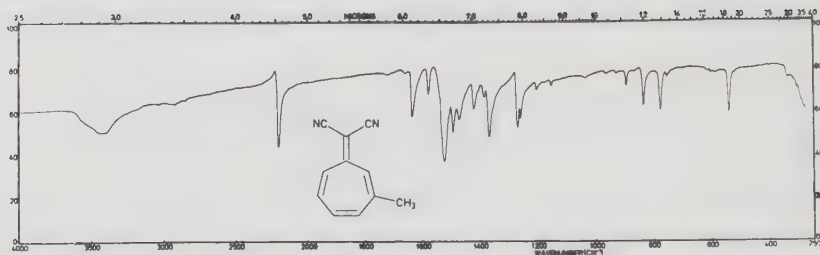


Abb. 46. IR-Spektrum von **73** (KBr)

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-on (**83**):

Die O₂-freie Lösung von 20.00 g (189 mmol) **34** in 500 ml mit Al₂O₃ bas. behandeltem wasserfreiem Acetonitril wird im Bombenrohr 17 h bei 130 °C gehalten (Umsatz ca. 85 %). Nach Entfernen des Lösungsmittels (und wenig Benzol) wird das Ketongemisch (10.06 g) von polymerem Material (9.35 g) abdestilliert (0.07 mbar, Badtemperatur langsam von 60 °C auf 200 °C steigern) und an einer Kieselgelsäule (80/5 cm, 600 g, Ether/Pentan 7:3) chromatographiert. Zuerst eluiert man ein Gemisch von **21** und **34** (1.00 g + 0.50 g), anschließend reines **34** (1.50 g) und nach einer weiteren Mischfraktion von **34** und **83** (1.00 g + 2.00 g) reines **83** (4.06 g, 20 %). Letzteres läßt sich nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (1.3 mbar) bei 77 °C als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit destillieren. Die ersten drei Fraktionen werden vereinigt und erneut der Thermolyse unterworfen (dieses Ketongemisch kann auch einem neuen 20-g-Ansatz zugegeben werden). Nach 30 h bei 130 °C (danach ist kein Quadricyclanon mehr nachweisbar) und analoger Aufarbeitung (Destillat 4.26 g, Polymere 1.65 g) erhält man bei der Chromatographie (Kieselgel, 60/3 cm, 150 g, Ether/Pentan 7:3) in der ersten Zone 1.20 g (6 %) **21**, das nach Abdampfen des Lösungsmittels bei der Destillation im Vakuum (1.3 mbar) bei 68 °C (Lit.^{19b}) Sdp. 60 - 62 °C/11 mbar) als farblose Flüssigkeit übergeht. Die zweite Fraktion ergibt nach der Destillation 3.06 g (15 %) **83**. Gesamtausbeute: 36 % **83**, 6 % **21**, 55 % Polymere, 3 % Benzol.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 341 (76), 253 \text{ nm} (4300).$ -

IR (Film): 3090, 3020 (C-H), 1661 (C=O), 1440, 1370, 1318, 1275, 1215, 1106, 1036, 990, 908, 865, 814, 728, 698 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): $\tau = 3.05$ (dd, 5-H), 4.60 (ddd, 4-H), 6.67 (dd, 1-,7-H), 7.29 (m, 2-H), 7.45 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.0 \text{ Hz}$;

(180 MHz, C_6D_6): $\tau = 3.71$ (dd, 5-H), 4.67 (ddd, 4-H), 6.65 (dd, 1-,7-H), 7.51 (m, 2-H), 8.23 (m, 6-H).-

($[\text{D}_6]$ Acetonitril): $\tau = 2.86$ (dd, 5-H), 4.63 (ddd, 4-H), 7.45 (dd, 1-,7-H), 7.25 - 7.5 (m, 2- und 6-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 195.5$ (C-3), 149.6 (C-5), 121.6 (C-4), 47.8 (C-2), 33.3 (C-6), 29.9 ppm (C-1,-7).-

MS (70 eV): $m/e = 107$ ($\text{M}^+ + \text{H}$, 4 %), 106 (M^+ , 55 %), 86 (7 %), 84 (11 %), 79 (8 %), 78 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 100 %), 77 (24 %), 76 (6 %), 63 (7 %), 52 ($\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$, 64 %), 51 (42 %), 50 (30 %), 39 (C_3H_3 , 33 %), 38 (14 %), 37 (6 %), 32 (24 %), 28 (CO , N_2 , 132); $m^* = 57.4$ ($106 \rightarrow 78 + \text{CO}$) 34.6 ($78 \rightarrow 52 + \text{C}_2\text{H}_2$).-

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ (106.1) Ber. C 79.23 H 5.70

Gef. C 79.24 H 5.79

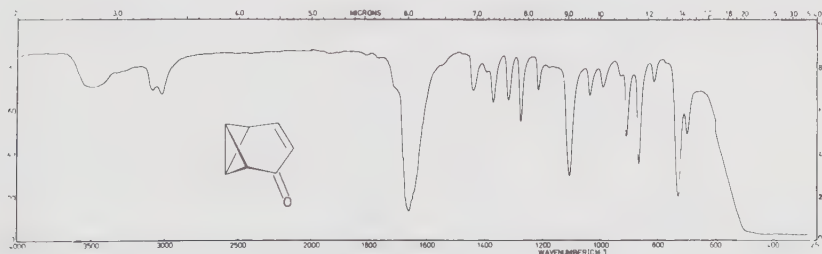


Abb. 47. IR-Spektrum von 83 (Film)

Kinetik der Thermolyse von **34** ($\rightarrow$ **83+21**+Polymere):

(Brombenzol; Tetramethylsilan)

$$t_{1/2} \text{ (130 } ^\circ\text{C)} = 1213 \text{ min.}$$

([D]Pyridin; Tetramethylsilan):

$$t_{1/2} \text{ (130 } ^\circ\text{C)} = 487 \text{ min.}$$

(Nitrobenzol; Tetramethylsilan):

$$t_{1/2} \text{ (130 } ^\circ\text{C)} = 474 \text{ min.}$$

(C₆D₆; Cyclohexan)

$$t_{1/2} \text{ (130 } ^\circ\text{C)} = 1574 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (135 } ^\circ\text{C)} = 763 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (140 } ^\circ\text{C)} = 606 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (160 } ^\circ\text{C)} = 80 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (170 } ^\circ\text{C)} = 35 \text{ min.}$$

$$E_a = 139.8 \pm 0.5 \text{ kJ/mol} \quad \lg A = 13.2$$

$$\Delta H^\ddagger = 136.1 \pm 0.5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S^\ddagger = -7.1 \pm 13.4 \text{ J/mol}\cdot\text{grad}$$

([D₃]Acetonitril; Nitromethan)

$$t_{1/2} \text{ (130 } ^\circ\text{C)} = 341 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (140 } ^\circ\text{C)} = 116 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (160 } ^\circ\text{C)} = 22 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (170 } ^\circ\text{C)} = 10 \text{ min}$$

$$E_a = 130.2 \pm 3.3 \text{ kJ/mol} \quad \lg A = 12.4$$

$$\Delta H^\ddagger = 126.9 \pm 3.3 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S^\ddagger = -18.0 \pm 12.4 \text{ J/mol}\cdot\text{grad}$$

Kinetik der Thermolyse von **83** ($\rightarrow$ **21**):

([D₅]Pyridin; Tetramethylsilan)

$$t_{1/2} \text{ (130 } ^\circ\text{C)} = 136 \text{ h.}$$

(C₆D₆; Cyclohexan):

$$t_{1/2} \text{ (130 } ^\circ\text{C)} = 144 \text{ h}$$

Thermolyse von **83**:

Die entgaste Lösung von 318 mg (3 mmol) **83** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wird im Bombenrohr 5 d bei 150 °C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels destillieren im Vakuum 308 mg (97 %) **21**.

Photolyse von **83**:

Die Lösung von 318 mg (3 mmol) **83** in 60 ml wasserfreiem Aceton wird bei -30 °C 40 min lang belichtet (Pyrex-Filter). Nach Entfernen des Lösungsmittels destillieren im Vakuum (13 mbar) bei 96 °C (Lit.⁵⁷) Sdp. 113 °C/20 mbar) 300 mg (94 %) **77**.

Isomerisierung von **83** mit AgBF_4 :

Die Lösung von 106 mg (1.0 mmol) **83** in 25 ml wasserfreiem Benzol wird unter Zusatz von 10 mg (0.05 mmol $\hat{=}$ 5 mol-%) Silbertetrafluoroborat 5 h lang bei 50 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels destillieren im Vakuum 98 mg (92 %) **77**.

Isomerisierung von **83** mit $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$:

Die Lösung von 106 mg (1.0 mmol) **83** und 50 mg (0.05 mmol $\hat{=}$ 5 mol-%) $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ wird in 25 ml wasserfreiem Benzol 20 h lang bei 60 °C gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum: 95 mg (90 %) **77**.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-ol (**104**):

Zu der bei -78 °C gerührten Lösung von 420 mg (11 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 80 ml wasserfreiem Ether werden 1.06 g (10 mmol) **83** in 10 ml wasserfreiem Ether langsam zugetropft. Nach 1 h gibt man vorsichtig 0.5 ml Wasser zu und läßt nach einer weiteren Stunde auf 20 °C auftauen. Die filtrierte Lösung wird von Ether befreit, der Rückstand im Vakuum destilliert: 990 mg (92 %) **104**, farblose Flüssigkeit (Sdp. 57 °C/2.7 mbar).

UV (Ethanol): Kein Maximum bis 210 nm.

IR (Film): 3330 (OH), 3085, 3020, 3000, 2855 (C-H), 1635, 1392 (C=C), 1260, 1121, 1071, 1029 (C-O), 978, 907, 734 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): τ = 3.93 (ddd, 5-H), 4.69 (st.d, 4-H), 5.98 (st.d, 3-H), 7.34 (m, 2-H), 7.64 (ddd, 7-H), 7.73 (m, 6-H), 7.93 (ddd, 1-H), 8.40 (d, OH); $J_{1,2} = 2.6$, $J_{1,6} = 2.6$, $J_{1,7} = 10.5$, $J_{2,3} = 3.0$, $J_{2,4} = 1.0$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{2,7} = 2.6$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{3,5} = 1.0$, $J_{3,\text{OH}} = 9.0$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{4,6} = 1.0$, $J_{4,5} = 4.5$, $J_{6,7} = 2.6$ Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 132.3 (C-5), 123.2 (C-4), 61.4 (C-3), 43.6 (C-2), 33.2 (C-6), 15.8 (C-7), 5.7 (C-1); $J_{\text{C-1,H}} = 206$, $J_{\text{C-2,H}} = 156$, $J_{\text{C-4,H}} = 163$, $J_{\text{C-5,H}} = 163$, $J_{\text{C-6,H}} = 160$, $J_{\text{C-7,H}} = 206$ Hz.-

MS (70 eV): m/e = 108 (M^+ , 13 %), 107 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 76 %), 91 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 25 %), 90 (11 %), 89 (9 %), 81 (9 %), 80 (15 %), 79 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 100 %), 78 (15 %), 77 (64 %), 64 (17 %), 62 (9 %), 55 (7 %), 53 (18 %), 52 (10 %), 51 (19 %), 50 (11 %), 39 (31 %); m^* = 106.0 (108 $\rightarrow$ 107 + H), 88.0 (90 $\rightarrow$ 89 + H), 75.1 (79 $\rightarrow$ 77 + 2H), 58.3 (107 $\rightarrow$ 79 + CO).-

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ (108.1) Ber. C 77.75 H 7.46

Gef. C 77.62 H 7.72

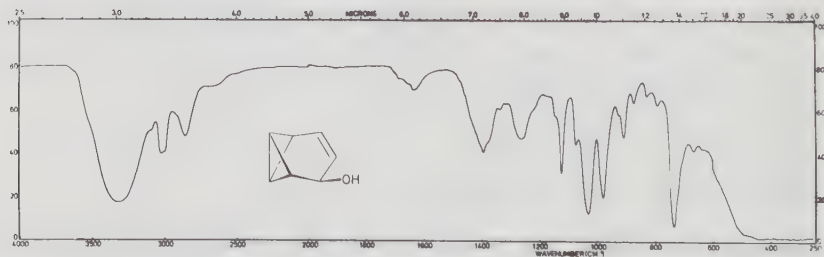


Abb. 48. IR-Spektrum von 104 (Film)

Tab. 12. Veränderung der ^1H -chemischen Verschiebungen (100 MHz) von **104** (CDCl_3) bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

$\text{Eu}(\text{fod})_3$ - Zusatz	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	OH
0 Teile	7.65	7.36	5.98	4.70	3.93	7.75	7.95	8.40
1 Teil	7.48	6.80	5.05	4.15	3.68	7.55	7.68	4.75
4 Teile	6.85	5.10	2.30	2.55	2.95	6.85	6.85	< - 5

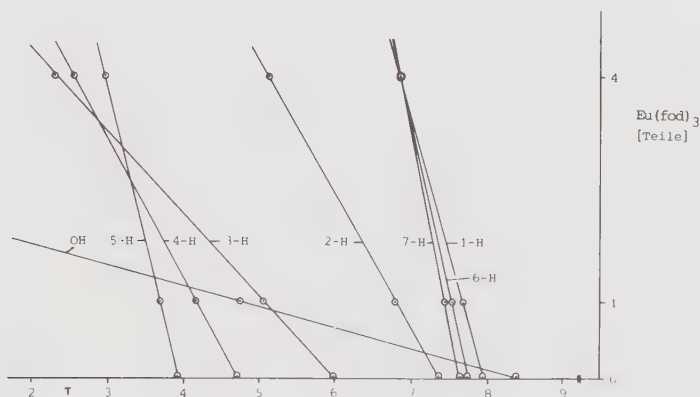


Abb. 49. Graphische Darstellung der Veränderung der ^1H -chemischen Verschiebungen von **104** bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$

3-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-ol (**132b**):

Zu der bei 0 °C gerührten Lösung von 1.25 g (10.5 mmol) Methylmagnesiumjodid in 20 ml wasserfreiem Ether (hergestellt aus 255 mg Magnesiumspänen und 1.49 g Methyljodid) gibt man langsam eine Lösung von 1.06 g (10 mmol) **83** in 5 ml wasserfreiem Ether, wobei ein weißer Niederschlag (Magnesiumsalz) ausfällt. Nach einstündigem Rühren hydrolysiert man das Salz mit 100 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Ether. Nach Trocknen über MgCO_3 und Abdampfen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand an Aluminiumoxid

(bas., Akt.-Stufe III; 40/3 cm, 200 g, Ether/Pentan 7:3), wobei man nach vorauslaufendem Methyljodid in der zweiten Fraktion farbloses **132b** (770 mg; 63 %) eluiert, das nach Abdampfen des Lösungsmittels langsam erstarrt (Schmp. 38 °C).

UV (Ethanol): $e_{220} = 520$.

IR (CCl_4): 3590 (O-H), 3035, 2970, 2925, 2865 (C-H), 1708 (C=C), 1389, 1370 (CH_3), 1300, 1128, 1111, 1065, 911, 622 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\tau = 4.03$ (dd, 5-H), 4.79 (st.d, 4-H), 7.4 - 7.85 (m, 1-H, 2-H, 6-H, 7-H), 8.3 (s, OH), 8.76 (s, CH_3); $J_{4,5} = 9.5$, $J_{5,6} = 4.0$ Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25

Gef. C 78.83 H 8.41

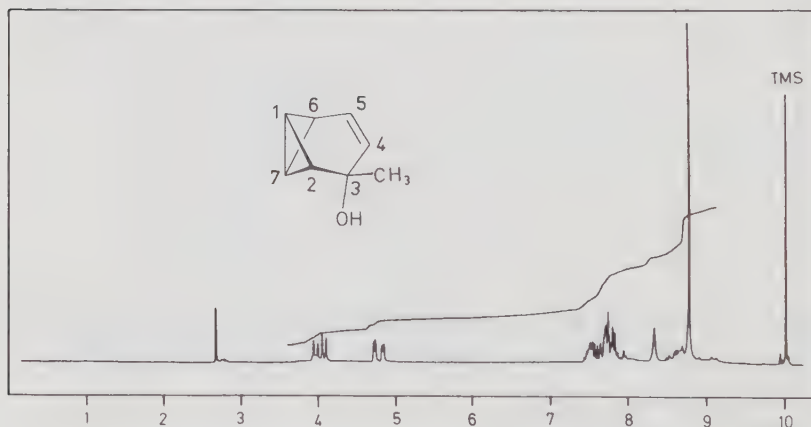


Abb. 50. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von **132b**

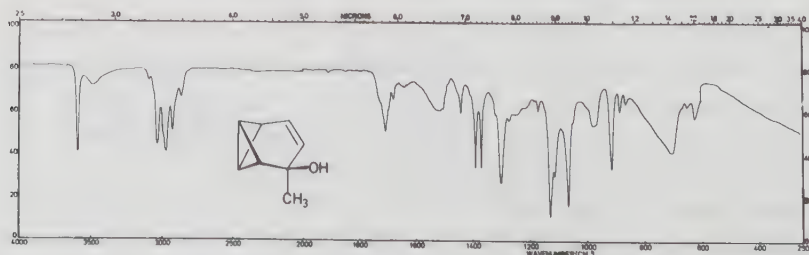


Abb. 51. IR-Spektrum von **132b** (CCl_4)

3-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-ol (**132c**):

132c wird analog **132b** aus 1.90 g (10.5 mmol) Phenylmagnesiumbromid (hergestellt aus 255 mg Magnesiumspänen und 1.65 g Brombenzol) und 1.06 g (10 mmol) **83** hergestellt: 1.31 g (71 %) **132c**, farblose Kristalle (Schmp. 48 °C).

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 279 (sh, 410), 268 (530), 264 (560), 258 (610), 252 (590), 217 nm (9530).-

IR (CCl₄): 3600 (O-H), 3085, 3060, 3030, 3000, 2925, 2855 (C-H), 1490, 1448, 1388, 1322, 1162, 1129, 1045, 690 cm⁻¹.-

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 2.25 - 2.75 (m, 5H), 3.76 (dd, 5-H), 4.66 (st.d, 4-H), 7.25 - 7.8 (m, 1-H, 2-H, 6-H, 7-H), 7.9 (s, OH); $J_{4,5}$ = 10.0, $J_{5,6}$ = 4.5 Hz.-

C₁₃H₁₂O (184.2) Ber. C 84.75 H 6.57
Gef. C 84.91 H 6.75

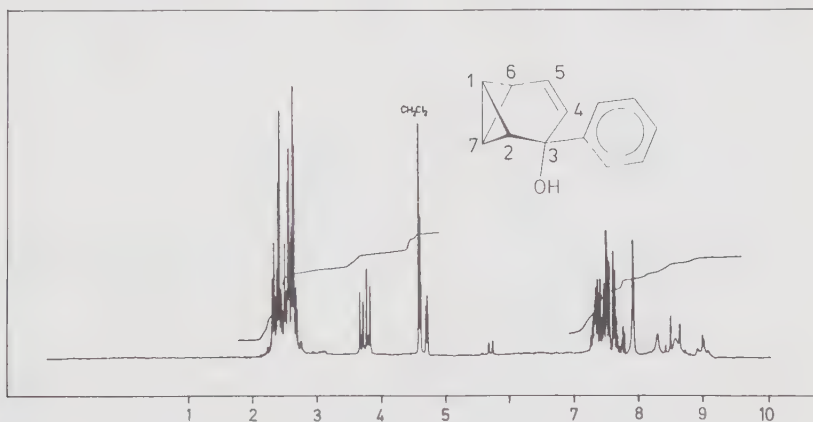


Abb. 52. ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃) von **132c**

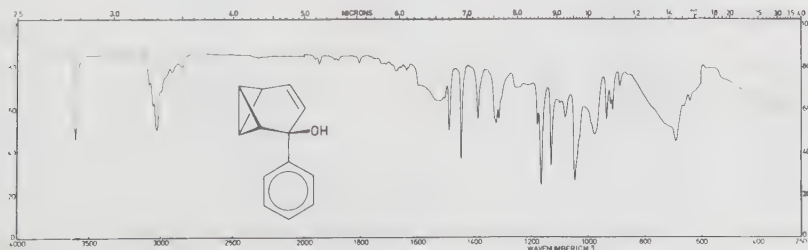


Abb. 53. IR-Spektrum von **132c** (CCl₄)

3-(*p*-Fluorphenyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-ol (**132d**):

132d wird analog **132b** aus 2.09 g (10.5 mmol) *p*-Fluorphenylmagnesiumbromid (hergestellt aus 255 mg Magnesiumspäne und 1.84 g *p*-Fluorbrombenzol) und 1.06 g (10 mmol) **83** hergestellt: 1.50 g (74 %) **132d**, farbloses Öl.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 272 (770), 265 (860), 259 (690), 252 (580), 219 (sh, 6580), 210 nm (sh, 10340).-

IR (Film): 3420 (O-H), 3030, 2995 (C-H), 1597 (C=C), 1500, 1407, 1217, 1168, 1155, 1129, 1051, 982, 831, 785, 750, 610 cm^{-1} .

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 2.3 - 2.75 (m, 4H), 3.79 (dd, 5-H), 4.68 (st.d, 4-H), 7.25 - 7.9 (m, 1-H, 2-H, 6-H, 7-h), 8.1 (s, OH); $J_{4,5}$ = 10.0, $J_{5,6}$ = 4.5 Hz.-

¹³C-NMR (22.6 MHz, CDCl₃): δ = 163.4 (C-*p*), 142.6 (C-*s*), 131.4 (C-5), 128.8 (C-*o*), 116.7 (C-4), 115.5 (C-*m*), 67.7 (C-3), 51.1 (C-2), 33.7 (C-6), 16.4 (C-1 (C-7)), 10.7 ppm (C-7 (C-1)).-

¹⁹F-NMR (84.6 MHz, CDCl₃): δ = - 115.9 ppm.-

C₁₃H₁₁FO (202.2) Ber. C 77.21 H 5.48
Gef. C 77.14 H 5.61

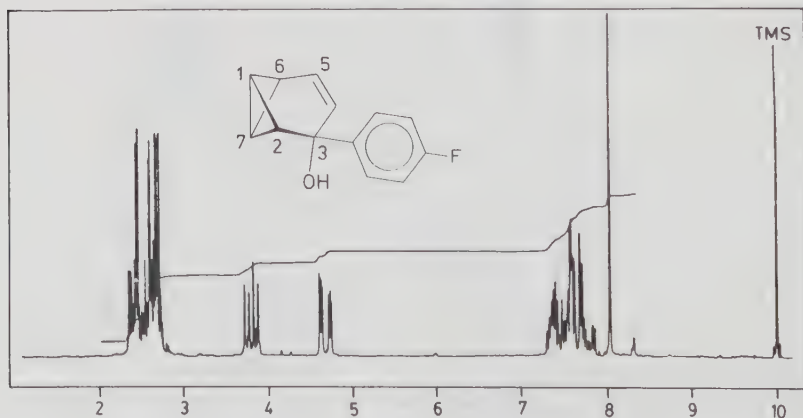


Abb. 54. ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃) von **132d**

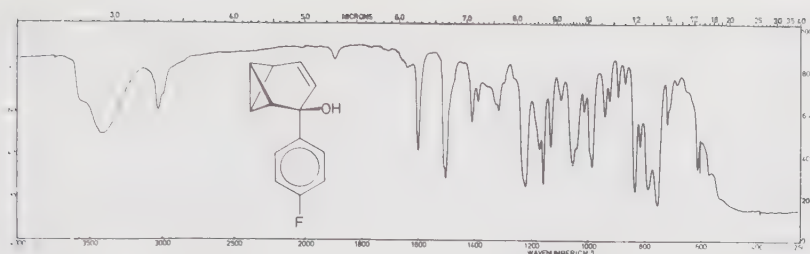


Abb. 55. IR-Spektrum von **132d** (Film)

3-(*p*-Methoxyphenyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-ol (**132e**):

132e wird analog **132b** aus 2.22 g (10.5 mmol) *p*-Methoxyphenylmagnesiumbromid (hergestellt aus 255 mg Magnesiumspäne und 1.96 g *p*-Bromanisol) und 1.06 g (10 mmol) **83** hergestellt: 1.37 g (64 %) **132e**, farbloses Öl.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 283 (860), 276 (1000), 267 (\text{sh}, 790), 227 \text{ nm} (5500).$ -

IR (Film): 3450 (O-H), 3085, 3030, 2995, 2950, 2930, 2905, 2830 (C-H), 1602, 1580 (C=C), 1508, 1461, 1298, 1240, 1162, 1125, 1050, 1030, 982, 940, 828, 750 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.4 - 2.65$ (m, 2H), 3.0 - 3.25 (m, 2H), 3.86 (dd, 5-H), 4.72 (st.d, 4-H), 6.19 (s, CH₃), 7.3 - 7.8 (m, 1-H, 2-H, 6-H, 7-H), 8.0 (s, OH); $J_{4,5} = 9.5$, $J_{5,6} = 4.8 \text{ Hz.}$ -

C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59

Gef. C 78.29 H 6.72

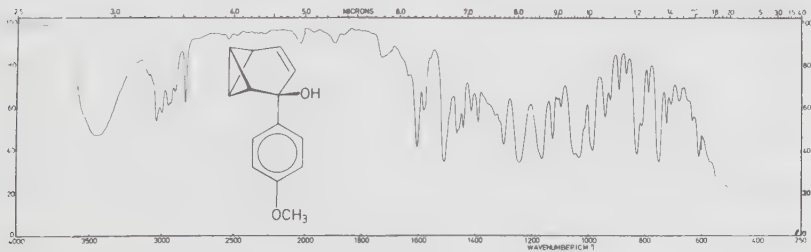


Abb. 56. IR-Spektrum von **132e** (Film)

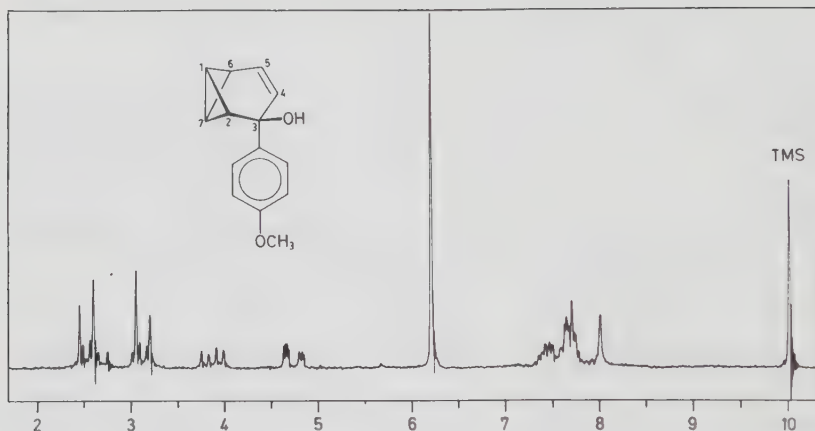


Abb. 57. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 132e

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Kationen:

In einem mit Gummikäppchen verschlossenen 5-ml-Dreihalskolben, der sich in einem Kältebad (-140°C) befindet, werden unter Argonatmosphäre mit einer Glasspritze (1 ml) nacheinander 0.2 ml CD_2Cl_2 , 0.2 ml FSO_3H und 0.1 ml SO_2ClF injiziert; unter starkem Rühren (Magnetrührer) wird langsam eine Lösung von ca. 5 mg des betreffenden Alkohols in 0.1 ml CD_2Cl_2 zugetropft (ebenfalls mit einer Glasspritze). Sofort überführt man die Mischung durch ein auf -130°C bis -140°C gekühltes V4A-Stahlrohr ($\varnothing$ ca. 1 mm) mit Hilfe eines schwachen Argonstromes in ein ebenfalls auf -130°C bis -140°C gekühltes NMR-Rohr (6 mm $\varnothing$) und registriert nach Verschließen des Röhrchens bei -130°C das ^1H -NMR-Spektrum.

(Zur Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums ist der Einsatz von ca. 50 - 100 mg des Alkohols erforderlich.)

Während der gesamten Operation ist sorgfältig darauf zu achten, daß die Probe die Temperatur von -130°C nicht überschreitet. Die Erwärmung der Probe zur Aufnahme eines NMR-Spektrums bei höheren Temperaturen (von -130°C bis -20°C) erfolgt im Meßkopf des NMR-Gerätes.

Reaktion von **104** (= **132a**):

Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yl-kation (**135a**):

Bei dem nach obiger Vorschrift aus **104** entstandenen Kation handelt es sich um **135a**. Die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten im ^1H -NMR-Spektrum sind mit den Literaturdaten des Norbornadienyl-Kations⁹¹⁾ identisch.

Reaktion von **132b**:

1-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yl-kation (**135b**) und
5-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yl-kation (**133b**):

Bei dem nach obiger Vorschrift aus **132b** entstandenen Kation handelt es sich um das bis -78°C stabile **135b**; ab -50°C beobachtet man die Isomerisierung zu **133b**. Neben letzterem liegt ein sehr geringer Anteil (1 - 3 %) an **136b** im Gleichgewicht vor.

135b:

^1H -NMR (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -78°C): $\tau = 2.5 - 2.7$ (m, 2-H, 3-H), 3.8 - 4.0 (m, 5-H, 6-H), 4.87 (m, 4-H), 6.78 (m, 7-H), 8.00 (s, CH_3).

133b:

^1H -NMR (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -50°C): $\tau = 2.4 - 2.6$ (m, 2-H, 3-H), 4.26 (m, 5-H), 4.8 - 5.05 (m, 1-H, 4-H), 6.64 (m-7-H), 7.97 (d, CH_3).

136b:

^1H -NMR (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -78°C): $\tau = -0.08$ (m, 4-H), 2.14 (m, 3-H), 2.95 - 3.1 (m, 6-H, 7-H), 4.7 - 4.9 (m, 1-H, 5-H), 6.70 (s, CH_3).

Die Daten weichen nur geringfügig von den von *S. Winstein*⁹¹⁾ veröffentlichten Werten ab.

Reaktion von **132c**:

2-Phenylbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-yl-kation (**136c**) und
5-Phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yl-kation (**133c**):

Bei dem aus **132c** bei -110°C entstandenen, bis -20°C stabilen
Kation handelt es sich nach Ausweis des ^1H -NMR-Spektrums um **136c**.
Unterhalb -80°C sind Signale zu beobachten (ca. 8 %), die dem
Kation **133c** zuzuordnen sind.

136c:

^1H -NMR (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -95°C): $\tau = 0.54$ (m, 4-H),
1.25 - 2.15 (m, 5H), darin: 1.65 (m, 3-H), 3.05 (m, 7-H),
3.13 (m, 6-H), 4.62 (m, 1-H), 4.89 (m, 5-H).-

133c:

^1H -NMR (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -95°C): $\tau = 2.2 - 2.65$ (m,
5H), 2.65 - 2.85 (m, 2-H, 3-H), 3.93 (m, 6-H), 4.34 (m,
1-H (4-H)), 5.9 - 6.1 (m, 7-H).-

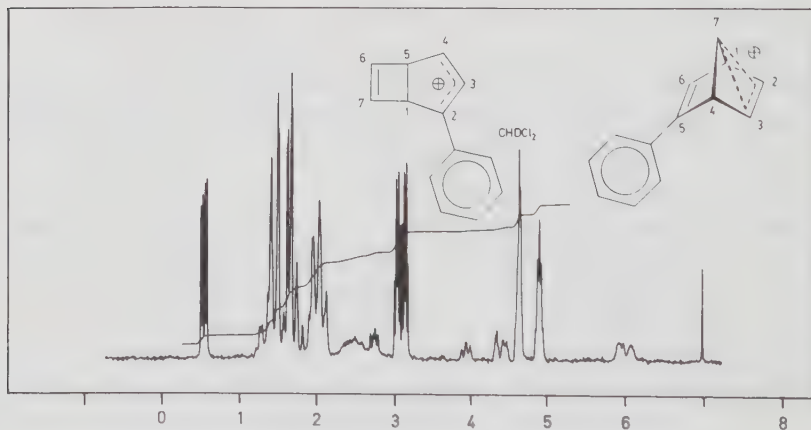


Abb. 58. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -95°C)
von **136c** und **133c**

Reaktion von **132d**:

2-(*p*-Fluorphenyl)-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-yl-kation (**136d**)
und

5-(*p*-Fluorphenyl)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yl-kation (**133d**):

Dem aus **132d** bei -120°C entstandenen, bis -20°C stabilen Kation kommt auf Grund des ^1H - sowie des ^{13}C -NMR-Spektrums die Struktur **136d** zu. Unterhalb -80°C treten Signale des Kations **133d** auf (ca. 8 %).

136d:

^1H -NMR (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -120°C): $\tau = 0.58$ (m, 4-H),
1.2 - 1.45 (m, 2H), 1.71 (m, 3-H), 2.15 - 2.5 (m, 2H),
3.03 (m, 7-H), 3.15 (m, 6-H), 4.68 (m, 1-H), 4.89 (m,
5-H). -

^{13}C -NMR (22.6 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -120°C): $\delta = 217.8$
(C-2), 200.0 (C-4), 174.8 (C-*p*), 143.5 (C-*o*), 141.6
(C-6), 141.1 (C-*o'*), 140.8 (C-7), 136.0 (C-3), 130.3
(C-*s*), 120.7 (C-*m*), 119.6 (C-*m'*), 64.6 (C-1), 61.7 ppm
(C-5). -

^{19}F -NMR (84.6 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -120°C): $\delta = -77.3$ ppm. -

133d:

^1H -NMR (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -120°C): $\tau = 1.0 - 1.3$ (m,
2H), 2.45 - 2.7 (m, 2H), 2.7 - 2.85 (m, 2-H, 3-H),
3.89 (m, 6-H), 4.35 (m, 1-H (4-H)), 4.54 (m, 4-H (1-H)),
5.95 - 6.15 (m, 7-H). -

Reaktion von **132e**:

2-(*p*-Methoxyphenyl)-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-yl-kation
(**136e**) und

5-(*p*-Methoxyphenyl)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yl-kation
(**133e**):

Bei dem aus **132e** bei -110°C entstandenen, bis -20°C stabilen Kation handelt es sich nach Ausweis des ^1H -NMR-Spektrums (ohne Abb.) um **136e**. Unterhalb -80°C sind Signale zu beobachten (ca. 8%), die dem Kation **133e** zuzuordnen sind.

136e:

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -80°C): $\tau = 1.25$ (m, 4-H),
1.49 (m, 2H), 2.05 (m, 3-H), 2.58 (m, 2H), 3.18 (m,
7-H), 3.32 (m, 6-H), 4.93 (m, 1-H), 5.38 (m, 5-H), 5.74
(s, CH_3).

Reaktion von 83:

3-Hydroxy[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-yl-kation (**134f**):

Das bei der Protonierung des Ketons **83** entstandene, zwischen -120°C und -60°C stabile Kation ist durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig als **196f** identifiziert.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -80°C): $\tau = 1.68$ (dd, 5-H),
3.67 (st.d, 4-H), 4.77 (dd, 1-, 7-H), 6.78 (m, 2-H), 7.03
(m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} =$
1.5, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.6 MHz, $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -80°C): $\delta = 215.7$ (C-3),
150.4 (C-5), 126.8 (C-4), 75.5 (C-1, -7), 30.5 (C-2),
27.5 ppm (C-6).

Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-6-on (150):

Zu der bei 20°C gut gerührten Lösung von 3.04 g (33 mmol) Dimethylsulfoxoniummethyloid in DMSO (aus 0.80 g (33 mmol) NaH - als 80proz. Mineralölsuspension eingesetzt - und 7.26 g (33 mmol) Trimethylsulfoxoniumjodid in 60 ml wasserfreiem DMSO durch zweistündiges Rühren bei 50°C bereitet⁹⁷⁾) gibt man die Lösung von 3.16 g (30 mmol) **83** in 10 ml wasserfreiem DMSO zu. Nach 3 h gießt man die Reaktionsmischung in 300 ml Eiswasser und extrahiert fünfzehnmal mit Ether. Nach Eindampfen der getrockneten Extrakte wird das zurückbleibende Öl durch Filtration über Kieselgel (40/5 cm, 300 g, Ether/Pentan 7:3) von restlichem DMSO befreit und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert: 3.00 g (83 %) **150**, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit (Sdp. $96^\circ\text{C}/2.7$ mbar).

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 291 nm (62).-

IR (Film): 3085, 3000 (C-H), 1670 (C=O), 1435, 1343, 1323, 1237, 1141, 1117, 1061, 1041, 960, 893, 875, 839, 813, 714 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): τ = 7.03 (m, 2-H), 7.40 (m, 5-H), 7.45 (ddd, 4-H), 7.85 (ddd, 3-H), 8.29 (m, 1-H), 8.63 (m, 7-H), 8.84 (m, 8'-H), 8.93 (m, 8-H); $J_{1,2} = 4.0$, $J_{1,7} = 7.0$, $J_{1,8} = 7.0$, $J_{1,8'} = 4.5$, $J_{2,3} = 3.0$, $J_{2,4} = 2.5$, $J_{2,5} = 3.0$, $J_{2,7} = 1.0$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{3,5} = 3.0$, $J_{4,5} = 2.5$, $J_{4,8} = 1.0$, $J_{5,7} = 1.0$, $J_{7,8} = 8.0$, $J_{7,8'} = 4.5$, $J_{8,8'} = 4.5$ Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 206.0 (C-6), 46.3 (C-5), 39.6 (C-2), 18.9 (C-7), 17.5 (C-4), 17.3 (C-8), 15.0 (C-1), 5.3 ppm (C-3).-

MS (70 eV): m/e = 121 (M^+ / H, 3 %), 120 (M^+ , 33 %), 119 (M^+ - H, 4 %), 106 (M^+ - CH_2 , 2 %), 105 (3 %), 92 (M^+ - CO, 19 %), 91 (M^+ - CHO, 100 %), 79 (5 %), 78 (M^+ - CO - CH_2 , 11 %), 77 (8 %), 69 (5 %), 66 (8 %), 65 (M^+ - CO - $\text{CH}=\text{CH}_2$, 27 %), 63 (9 %), 55 (CO - $\text{CH}=\text{CH}_2$, 59 %), 51 (10 %), 50 (14 %), 49 (9 %), 41 (5 %), 40 (6 %), 39 (C_3H_3 , 26 %), 38 (5 %), 32 (6 %), 28 (CO + N, 31 %); $m^* = 90.0$ (92 $\rightarrow$ 91 + H), 46.4 (91 $\rightarrow$ 65 + C H).-

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ (120.2) Ber. C 79.97 H 6.71

Gef. C 79.88 H 6.91

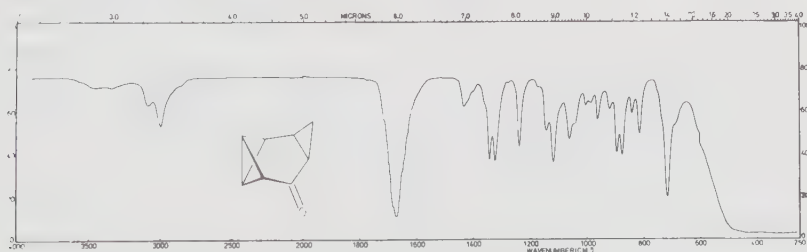


Abb. 59. IR-Spektrum von **150** (Film)

Kinetik (C_6D_6 ; Nitromethan): **150** $\rightarrow$ **152**

$t_{1/2}$ (170 °C) = 281 min .

Thermolyse von 150:

anti-Tricyclo[4.2.0.0^{3,5}]oct-7-en-2-on (152):

Die Lösung von 240 mg (2.0 mmol) 150 in 25 ml wasserfreiem Benzol wird im Bombenrohr 6 h bei 180 °C gehalten. Nach Abkühlen und Abdampfen des Lösungsmittels destillieren im Vakuum (Sdp. 95 °C/1.3 mbar) 210 mg (88 %) 152, farblose Flüssigkeit.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 288 nm (124).-

IR (Film): 3120, 3045, 2995, 2920 (C-H), 1705 (C=O), 1440, 1306, 1278, 1262, 1177, 1014, 950, 908, 840, 817, 780, 746, 689 cm⁻¹.-

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 3.70 (d, 8-H), 3.92 (dd, 7-H), 6.73 (dd, 1-H), 6.86 (m, 6-H), 8.00 (m, 4-H), 8.13 (m, 2-H), 8.72 (m, 3-H), 9.32 (m, 3'-H); $J_{1,2}$ = 1.2, $J_{1,6}$ = 2.5, $J_{1,8}$ = 1.0, $J_{2,3}$ = 7.2, $J_{2,3'}$ = 4.5, $J_{2,4}$ = 4.8, $J_{3,3'}$ = 4.8, $J_{3',4}$ = 3.5, $J_{3,4}$ = 9.0, $J_{4,6}$ = 2.5, $J_{6,7}$ = 0, $J_{7,8}$ = 2.5 Hz.-

C₈H₈O (120.2) Ber. C 79.97 H 6.71

Gef. C 79.73 H 6.90

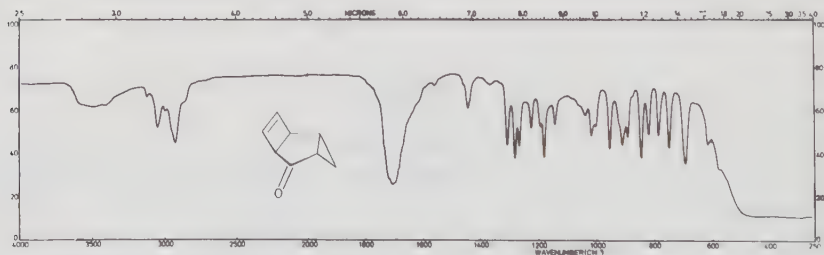


Abb. 60. IR-Spektrum von 152 (Film)

Isomerisierung von 150 mit AgBF₄:

Die Lösung von 240 mg (2.0 mmol) 150 in 25 ml wasserfreiem Benzol wird unter Zusatz von 20 mg (0.1 mmol $\approx$ 5 mol-%) Silbertetrafluoroborat 10 h lang bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels destillieren im Vakuum 215 mg (90 %) 152.

Isomerisierung von **150** mit BF_3 -Etherat:

Die Lösung von 360 mg (3 mmol) **150** in 10 ml wasserfreiem Ether wird mit 1 ml einer 1proz. etherischen BF_3 -Etherat-Lösung versetzt und 2 h bei 20 °C gerührt. Danach filtriert man die Lösung über eine kurze Kieselgelsäule (20/3 cm, 50 g, Ether/Pentan 7:3), entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum: 320 mg (89 %) **152**, farblose Flüssigkeit.

Thermolyse von **152**:

Bicyclo[5.1.0]octa-3,5-dien-2-on (**151**):

In einem Bombenrohr (Vol. ca. 10 ml) werden 60 mg (0.5 mmol) **152** 10 min lang bei 280 °C gehalten. Nach Abkühlen wird chromatographiert (Kieselgel, 30/1.5 cm, 20 g, Ether/Pentan 7:3): 40 mg (67 %) **151**. Alle physikalischen und spektroskopischen Daten sind identisch mit Literaturwerten⁹⁹⁾.

Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-6-on-tosylhydrazon (**161**):

Die Lösung von 1.20 mg (10 mmol) **150** und 1.86 g (10 mmol) Tosylhydrazin in 7 ml wasserfreiem Methanol wird 24 h bei 20 °C gerührt. Die ausgefallenen Kristalle werden in wenig CH_2Cl_2 gelöst (ca. 1.5 ml) und mit Ether (ca. 15 ml) bei -20 °C ausgefällt: 2.33 g (81 %) farblose Kristalle (Schmp. 152 - 154 °C).

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 275 (1400), 230 nm (sh, 11200).-

IR (KBr): 3230, 3185 (N-H), 3015, 2920 (C-H), 1622, 1598, 1408, 1330 (SO_2), 1170, 1161 (SO_2), 1126, 1090, 1049, 1020, 942, 811, 737, 719, 681, 586, 552 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 1.86 (br.s, NH), 1.9 - 2.1 (m, 2H), 2.45 - 2.7 (m, 2H), 7.05 - 7.3 (m, 2H), 7.53 (s, CH_3), 7.7 - 8.0 (st.d, 1H, J = 10.0 Hz), 8.0 - 8.35 (st.d, 1H, J = 10.0 Hz), 8.55 - 9.2 (m, 3H), 9.35 - 9.6 (m, 1H).-

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (288.4)	Ber. C 62.48 H 5.59 N 9.71
	Gef. C 62.33 H 5.72 N 9.66

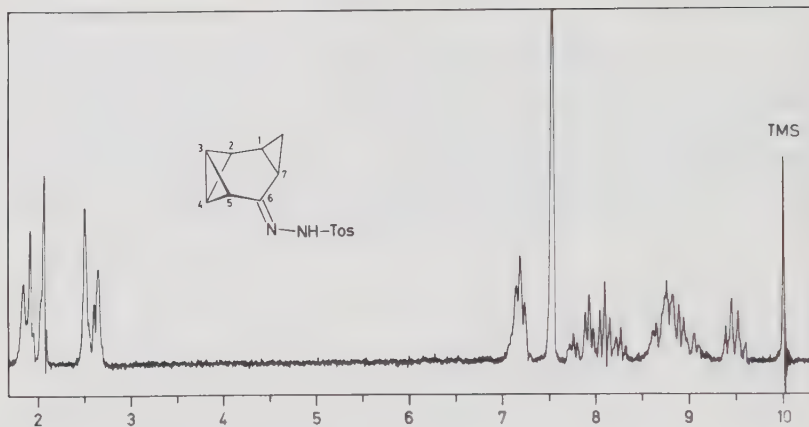


Abb. 61. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **161**

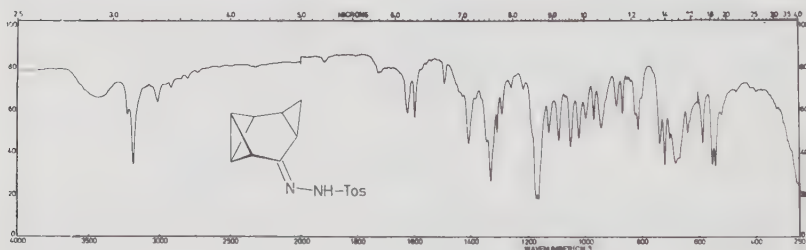


Abb. 62. IR-Spektrum von **161** (KBr)

Darstellung des Natriumsalzes von **161**:

Zu einer Lösung von 245 mg (4.5 mmol) Natriummethylat in 50 ml wasserfreiem Methanol werden 1.44 g (5 mmol) **161** in 30 ml wasserfreiem Methanol zugegeben; nach Entfernen des Lösungsmittels (Vakuum) fällt das Natriumsalz als farblose, kristalline Masse (1.54 g) an.

Thermolyse des Natriumsalzes in Diethylen glykoldimethylether:

Die Lösung des oben erhaltenen Natriumsalzes (1.54 g) in 150 ml Diethylen glykoldimethylether wird auf 145 - 150 °C erwärmt (Gelbfärbung der Lösung), wobei innerhalb von 2 h die geforderte Menge

(ca. 100 ml (4.5 mmol)) Stickstoff volumetrisch gemessen wird. Anschließend gibt man die abgekühlte Reaktionsmischung auf 500 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 50 ml Pentan. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 30 - 50 mg eines gelblichen bis braunen Öls, das in CDCl_3 oder $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ nur z.T. wieder löslich ist und innerhalb kurzer Zeit vollständig polymerisiert. Die DC-Kontrolle (Kieselgel, Pentan) weist die Anwesenheit von mindestens fünf Komponenten aus. Die oben erhaltene filtrierte Lösung des Öls in CDCl_3 (0.5 ml) oder $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (0.5 ml) trübt sich ebenfalls innerhalb weniger Minuten, was die Registrierung eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums stark erschwert. Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Thermolyse in Ethylenglykol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.05 - 2.9$ (m), $4.1 - 4.5$ (m), $5.9 - 6.3$ (m), $7.0 - 7.3$ (m), $7.5 - 7.65$ (m), $8.0 - 8.2$ (m), $8.9 - 9.6$ (m). (Übereinanderliegende breite Signale unidentifizierbarer Multiplizität, mit variierender Intensität.)

MS (70 eV): $m/e = 104$ (96 %), 91 (100 %), 86 (69 %), 45 (68 %).-

Thermolyse des Natriumsalzes in Diethylenglykol:

Zu einer bei 150°C im Vakuum (ca. 270 mbar) gerührten Suspension von 810 mg (15 mmol) Natriummethylat in 100 ml wasserfreiem Diethylenglykol tropft man die Lösung von 1.44 g (5 mmol) **161** in 20 ml wasserfreiem Diethylenglykol und kondensiert die flüchtigen Reaktionsprodukte (ca. 200 mg) in einer Kühlfalle (-78°C). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des hochzersetzliche Komponenten enthaltenden Kondensats weist außer den Signalen von Methanol und Diethylenglykol mehrere, wenig intensive, nicht interpretierbare unstrukturierte Multipletts auf.

anti-Tetracyclo $[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]$ octan-6-ol (**162a**) und
syn-Tetracyclo $[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]$ octan-6-ol (**162b**):

Zu der bei 0°C gerührten Lösung von 300 mg (7.9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml wasserfreiem Ether werden 3.60 g (30 mmol) **150** in 50 ml wasserfreiem Ether zugetropft. Nach 30 min gibt

man langsam 1.0 ml Wasser zu und entfernt nach Filtration das Lösungsmittel. Die Vakuumdestillation des zurückbleibenden Öls liefert 3.40 g (94 %) eines Gemisches der Isomere **162a** und **162b** (ca. 1:3) als farblose Flüssigkeit (Sdp. ca. 100 °C/2.7 mbar).

UV (Ethanol) (Gemisch): Kein Maximum bis 210 nm.-

IR (Film) (Gemisch): 3300 (OH), 2985, 2860 (C-H), 1440, 1376, 1315, 1278, 1261, 1140, 1030, 990, 900, 811, 718 cm⁻¹.-

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) (*anti*-Isomer **162a**): τ = 6.17 (dd, 6-H), 7.15 (m, 2-H), 7.44 (m, 5-H), 8.34 (d, OH), 8.41 (m, 3-,4-H), 8.97 (m, 1-H), 9.32 (m, 7-H), 9.48 (m, 8-H), 9.76 (m, 8'-H); J_{1,8} = 4.5, J_{2,3} = 3.0, J_{2,4} = 3.0, J_{3,5} = 3.0, J_{4,5} = 3.0, J_{5,6} = 3.8, J_{6,7} = 0, J_{6,OH} = 9.0, J_{7,8} = 4.5, J_{8,8'} = 5.0 Hz.-

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) (*syn*-Isomer **162b**): τ = 5.98 (m, 6-H), 7.17 (m, 2-H), 7.57 (m, 5-H), 8.22 (ddd, 3-H (4-H)), 8.48 (ddd, 4-H (3-H)), 8.56 (d, OH), 8.78 (m, 1-H), 8.93 (m, 7-H), 8.99 (m, 8'-H), 9.48 (m, 8-H); J_{2,3} = 2.7, J_{2,4} = 2.7, J_{3,4} = 10.8, J_{3,5} = 2.7, J_{4,5} = 2.7, J_{5,6} = 2.0, J_{6,7} = 7.5, J_{6,OH} = 7.5 Hz.-

¹³C-NMR (CDCl₃) (*anti*-Isomer **162a**): δ = 60.7 (C-6), 44.5 (C-5), 42.2 (C-2), 12.9 (C-7), 9.8 (C-8), 5.7 (C-1), 3.1 (C-3 (C-4)), 2.3 ppm (C-4 (C-3)).

¹³C-NMR (CDCl₃) (*syn*-Isomer **162b**): δ = 60.3 (d), 43.5 (d), 41.5 (d), 12.6 (d), 10.1 (t), 8.9 (d), 8.1 (d), 3.9 ppm (d).-

MS (70 eV) (Gemisch): m/e = 122 (M⁺, 6 %), 121 (M⁺ - H, 10 %), 107 (M⁺ - CH₃, 20 %), 104 (21 %), 103 (M⁺ - H - H₂O, 28 %), 94 (14 %), 93 (M⁺ - CHO, 38 %), 92 (26 %), 91 (M⁺ - H₂ - CHO, 100 %), 81 (14 %), 80 (15 %), 79 (C₆H₇⁺, 67 %), 78 (53 %), 77 (C₆H₅⁺, 88 %), 68 (16 %), 67 (13 %), 66 (47 %), 65 (M⁺ - CH₂=CH-CHO, 30 %), 57 (CH₂=CH-CHO⁺, 37 %), 55 (19 %), 53 (19 %), 52 (14 %), 51 (24 %), 50 (12 %), 41 (19 %), 40 (11 %), 39 (39 %).-

$C_8H_{10}O$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25
Gef. C 78.83 H 8.49

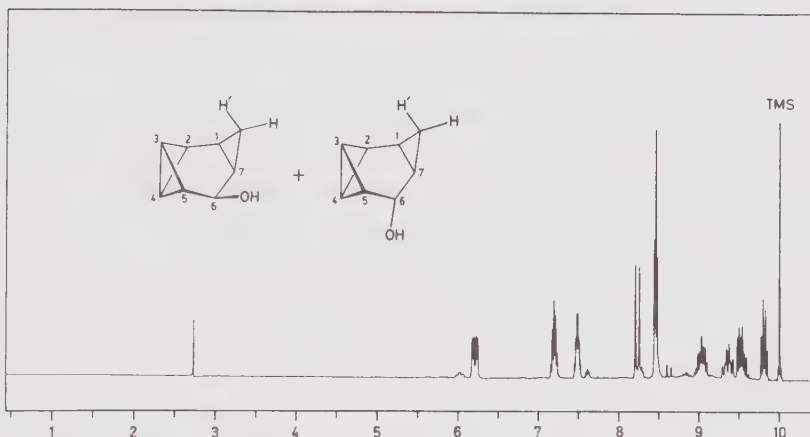


Abb. 63. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, $CDCl_3$) von **162a** und **162b** (ca. 1:3)

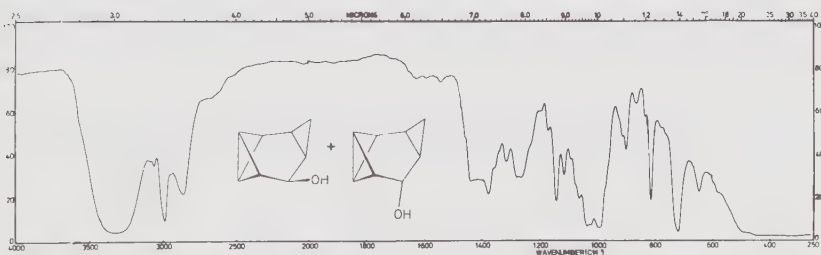


Abb. 64. IR-Spektrum von **162a,b** (ca. 1:3) (Film)

Versuch zur Deoxygenierung der Alkohole **162a,b**:

Zu einer bei 0 °C gerührten Suspension von 390 mg (10 mmol) Kalium in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 1.22 g (10 mmol) des Gemisches **162a,b** in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zugetropft. Nach Verschwinden des Kaliums tropft man 265 mg (10.5 mmol) Bromoform in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zu und hydrolysiert nach 2 h mit 300 ml Wasser. Der Pentanextrakt enthält neben den Alkoholen **162a,b** (ca. 490 mg, 40 %) keine C_8H_8 -Kohlenwasserstoffe.

Thermolyse von 3-Methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hepten (**35**):
7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**190**):

Die Lösung von 208 mg (2.0 mmol) **35** in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wird im Bombenrohr 10 h lang bei 180 °C gehalten. Nach Abkühlen und vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels ergibt die Chromatographie (Kieselgel, 30/1.5 cm, 20 g, Pentan) 48 mg (23 %, Rest Polymere) **190** ²¹⁾.

Kinetik ([D₃]Acetonitril; Nitromethan): **35**→**190**+Polymere
 $t_{1/2}$ (170 °C) = 333 min.

Thermolyse von Biquadricyclanyliden (**38**):

Die Lösung von 18 mg (0.2 mmol) **38** in 0.5 ml wasserfreiem Acetonitril wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 1 h bei 200 °C gehalten. Während dieser Zeit ist ¹H-NMR-spektroskopisch das langsame Verschwinden des Signals von **38** zu beobachten, ohne daß neue Signale niedermolekularer Produkte erkennbar sind.

Kinetik ([D₃]Acetonitril; [D₂]Acetonitril): **38**→Polymere
 $t_{1/2}$ (185 °C) = 300 min .

3-(*exo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3',7'-dien-9'-yliden)-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3',4'-dicarbonsäure-dimethylester (**207a**),
syn-9,9'-Bi(*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dienyliden)-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (**208a**),
anti-9,9'-Bi(*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dienyliden)-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (**209a**) und
ein Bis-ADM-Addukt an Biquadricyclanyliden **38** mit noch unbekannter Struktur (**210**):

Die Lösung von 900 mg (5 mmol) **38** in 15 g (100 mmol) ADM wird 2 d bei 65 °C gehalten. Die nach Abkühlen auf -10 °C ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert: 1430 mg (62 %) *anti*-Bisaddukt **209a** (Schmp. 184 °C). Die Reaktionslösung

und die von Methanol befreite Mutterlauge werden vereinigt, ADM im Vakuum (0.013 mbar) entfernt und der Rückstand an Kieselgel (60/3 cm, 150 g, Benzol/Essigester 9:1) chromatographiert. Nach Spuren **38** (10 mg; 1 %) und restlichem ADM werden in der dritten Fraktion 90 mg (6 %) Monoaddukt **207a** (Kristalle aus Methanol; Schmp. 95 °C) und in der vierten weitere 225 mg (10 %) *anti*-Bisaddukt **209a** (Gesamtausbeute: 1.65 g; 71 %) eluiert. Die fünfte Fraktion enthält 90 mg (3.9 %) eines Gemisches (zwei Verbindungen im Verhältnis 3:2) *syn*-Bisaddukt **208a** (Anteil 54 mg; 2.3 %) und einer Verbindung (ebenfalls Bis-ADM-Addukt an **38**) mit noch unbekannter Struktur **210a** (Anteil 36 mg; 1.6 %), das aus Methanol farblose Mischkristalle (Verhältnis 3:2, Schmp. des Gemisches 169 °C) ergibt. Eine Trennung von **208a** und **210a** gelang bisher nicht.

207a

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 263 nm (2220).-

IR (KBr): 3065, 3045, 2980, 2940 (C-H), 1704 (C=O), 1618 (C=C), 1433, 1421, 1312, 1282, 1259, 1198, 1148, 1120, 798, 741, 697 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 3.65 (m, 7'-,8'-H), 6.30 (s, 2 CH_3), 6.66 (m, 1'-,6'-H), 7.35 (s, 2'-,5'-H), 8.2 - 8.65 (m, 1-,2-,4-,5-,6-,7-H).-

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (233.4) Ber. C 74.52 H 5.63
Gef. C 74.28 H 5.51

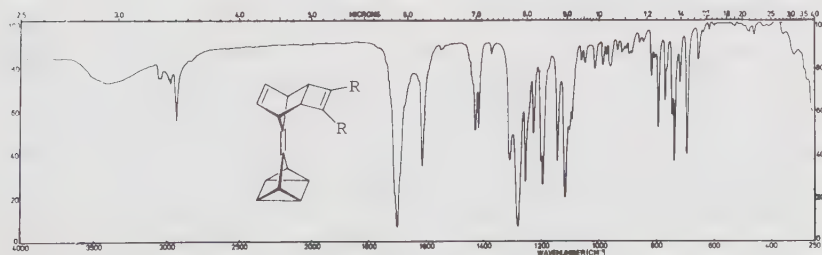


Abb. 65. IR-Spektrum von **207a** (KBr)

209a:

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 264 nm (3750).-

IR (KBr): 2985, 2940, 2835 (C-H), 1728, 1710 (C=O), 1624 (C=C),
1430, 1305, 1249, 1202, 1155, 1100, 1029, 740 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 3.86 (m, 7-,8-,7'-,8'-H), 6.28 (s, 4 CH_3),
7.00 (m, 1-,6-,1'-,6'-H), 7.48 (s, 2-,5-,2'-,5'-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 161.9 (CO), 145.2 (C-3,-4,-3',-4'), 136.2
(C-7,-8,-7',-8'), 133.9 (C-9,-9'), 51.7 (CH_3), 44.7
(C-2,-5,-2',-5'), 42.2 ppm (C-1,-6,-1',-6').-

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (464.5) Ber. C 67.23 H 5.21

Gef. C 67.06 H 5.11

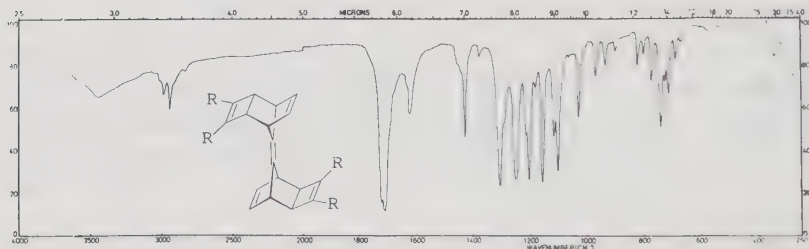


Abb. 66. IR-Spektrum von **209a** (KBr)

208a und Nebenprodukt **210a**:

UV (Acetonitril) (Gemisch): $\lambda_{\max}$ = 257 nm.-

IR (KBr) (Gemisch): 3090, 2945 (C-H), 1740, 1720 (C=O), 1630,
1595 (C=C), 1432, 1287, 1258, 1210, 1120, 1049, 754
 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (*syn*-Isomer **208a**): τ = 3.73 (m, 7-,8-,7'-,8'-H),
6.21 (s, 4 CH_3), 6.87 (m, 1-,6-,1'-,6'-H), 7.53 (s, 2-,
5-,2'-,5'-H).-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (Nebenprodukt **210a**): τ = 3.2 - 3.4 (m, 2H), 3.55 -
3.7 (m, 1H), 5.8 - 5.95 (m, 1H), 6.25 - 6.35 (m, 4 CH_3),
6.42 (s, 1H), 6.57 (br.s, 1H), 8.05 - 8.6 (m, 6H).-

$C_{26}H_{24}O_8$ (464.5) (Gemisch) Ber. C 67.23 H 5.21
Gef. C 67.08 H 5.14

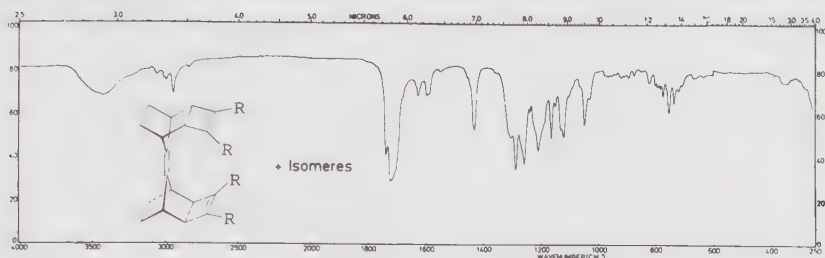


Abb. 67. IR-Spektrum von dem Gemisch **208a/210a** (KBr)

3,4,3',4'-Tetracyano-*syn*-9,9'-bi(*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dienyliden) (**208b**) und
3,4,3',4'-Tetracyano-*anti*-9,9'-bi(*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dienyliden) (**209b**):

Die Lösung von 180 mg (1 mmol) **38** und 230 mg (3 mmol) Dicyanacetylen in 5 ml Chloroform wird bei 60 °C gerührt. Eine nach 30 min entnommene Probe enthält laut ¹H-NMR-Spektrum (Daten s.u.) nur Ausgangsprodukt und Monoaddukt **207b**. Nach weiteren 50 h chromatographiert man den nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden schwarzen Rückstand an Kieselgel (40/2 cm, 50 g, Methylenchlorid/Aceton 9:1), wobei nach vorauslaufendem Dicyanacetylen in der zweiten Fraktion 228 mg (69 %) *anti*-Bisaddukt **209b** (farblose Kristalle aus Chloroform; Schmp. 237 °C) eluiert werden können. Die dritte Fraktion enthält 68 mg (20 %) eines Gemisches (zwei Verbindungen im Verhältnis 5:4 (NMR-Integration); Schmp. 180 - 195 °C) aus *syn*-Bisaddukt **208b** (Anteil ca. 38 mg; 11 %) und einer Verbindung (nach Chromatographieverhalten ebenfalls ein Bisaddukt von **38**) mit noch unbekannter Struktur **210b** (Anteil ca. 30 mg; 9 %). Eine Trennung der beiden Isomere ist bisher nicht gelungen.

207b:

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.50 (m, 7'-,8'-H), 6.48 (m, 1'-,6'-H), 7.00 (br.s, 2'-,5'-H), 8.2 - 8.7 (m, 1-,2-,4-,5-,6-H).

209b:

UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 276 \text{ nm} (3130).$ -

IR (KBr): 3070, 2980 (C-H), 2220 (C≡N), 1602, 1558 (C=C), 1301, 1231, 1180, 1138, 942, 817, 728, 713, 631 cm^{-1} . -

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): $\tau = 3.53$ (m, 7-,8-,7'-,8'-H), 6.83 (m, 1-,6-,1'-,6'-H), 7.12 (br.s, 2-,5-,2'-,5'-H). -

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (332.4) Ber. C 79.50 H 3.64 N 16.86
Gef. C 79.20 H 3.48 N 17.20

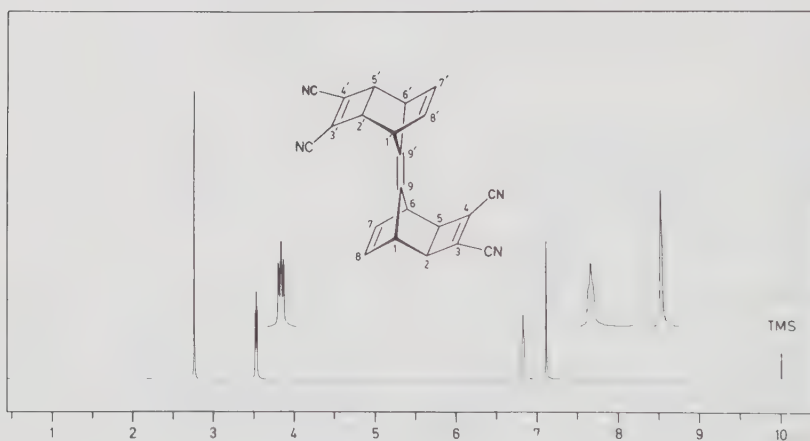


Abb. 68. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **209b**

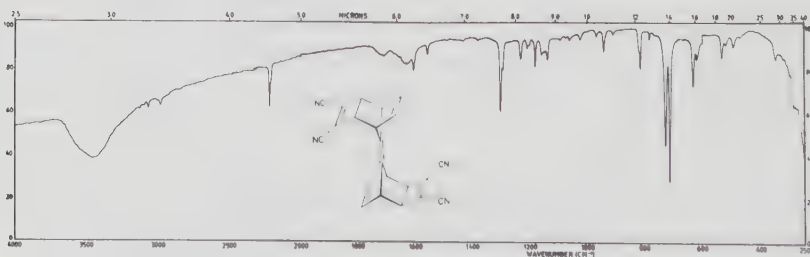


Abb. 69. IR-Spektrum von **209b** (KBr)

208b und 210b:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 3.53$ (m, 7-, 8-, 7'-, 8'-H), 6.62 (m, 1-, 6-, 1'-, 6'-H), 7.06 (br.s, 2-, 5-, 2'-, 5'-H) .-

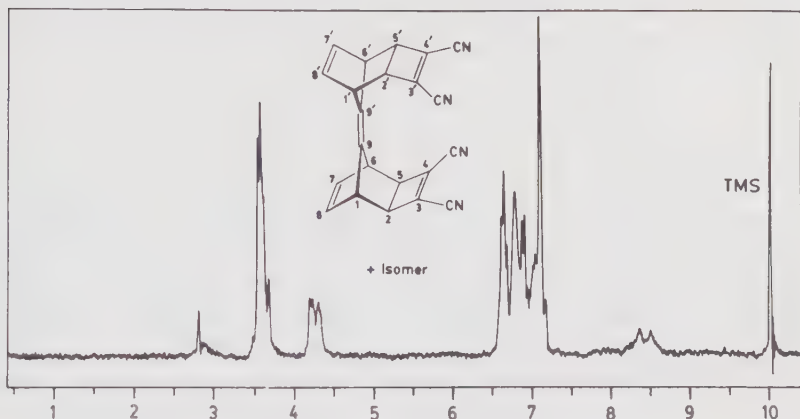


Abb. 70. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des Gemisches **208b/210b**

Belichtung des *anti*-Bisaddukts **209a:**

Die Lösung von 929 mg (2 mmol) **209a** in 300 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird 5 h belichtet (-30°C , Vycor-Filter, 100 % Umsatz). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 700 mg (75 %, Rest: Polymere) farblose Plättchen, Schmp. 170°C .

UV (Acetonitril): Kein Maximum bis 200 nm; $\epsilon_{220} = 2700$, Absorptionsbeginn bei ca. 260 nm.-

IR (KBr): 3100, 3050, 2980, 2970, 2945, 2900, 2835 (C-H), 1715 (C=O), 1455, 1432, 1332, 1300, 1228, 1200, 1131, 1126, 1087, 958, 929, 809, 770, 735 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 3.7 - 4.0$ (m, 2H), 6.1 - 6.3 (m, 2H), 6.24 (s, CH_3), 6.27 (s, CH_3), 6.33 (s, CH_3), 6.37 (s, CH_3), 6.6 - 6.85 (m, 3H), 7.05 (m, 1H), 7.2 - 7.5 (m, 4H) .-

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 172.1$ (s, CO), 170.3 (s, CO), 170.0 (s, CO), 168.0 (s, CO), 134.8 (d, $J_{\text{C,H}} = 155$ Hz), 134.2 (d, 155), 133.4 (d, 155), 127.2 (d, 155), 65.3 (s), 60.4 (s), 59.7 (s), 57.6 (s), 55.6 (d, 147), 52.2 (q, 147), 52.2 (q, 147), 51.6 (q, 147), 51.4 (q, 147), 49.1 (d, 147), 48.0 (d, 141), 46.3 (d, 156), 46.1 (s), 44.6 (d, 156), 41.9 (d, 156), 39.1 (d, 138), 24.8 (d, 209), 19.6 ppm (s).-

MS (70 eV): $m/e = 464$ (M^+ , 2%), 433 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 29%), 432 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$, 21%), 400 ($\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{OH}$, 29%), 373 ($\text{M}^+ - \text{COOCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$, 66%), 372 ($\text{M}^+ - \text{COOCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}$, 51%), 346 ($\text{M}^+ - 2 \text{COOCH}_3$, 16%), 345 ($\text{M}^+ - 2 \text{COOCH}_3 - \text{H}$, 45%), 344 ($\text{M}^+ - 2 \text{COOCH}_3 - 2 \text{H}$, 29%), 341 ($\text{M}^+ - \text{COOCH}_3 - 2 \text{CH}_3\text{OH}$, 70%), 340 (26%), 314 ($\text{M}^+ - 2 \text{COOCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$, 36%), 313 ($\text{M}^+ - 2 \text{COOCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}$, 100%), 312 (20%), 295 (25%), 287 ($\text{M}^+ - 3 \text{COOCH}_3$, 16%), 286 ($\text{M}^+ - 3 \text{COOCH}_3 - \text{H}$, 32%), 285 ($\text{M}^+ - 3 \text{COOCH}_3 - 2 \text{H}$, 31%), 282 ($\text{M}^+ - 2 \text{COOCH}_3 - 2 \text{CH}_3\text{OH}$, 16%), 281 (29%), 255 (27%), 254 (21%), 228 ($\text{M}^+ - 4 \text{COOCH}_3$, 25%), 227 ($\text{M}^+ - 4 \text{COOCH}_3 - \text{H}$, 54%), 226 ($\text{M}^+ - 4 \text{COOCH}_3 - 2 \text{H}$, 85%), 225 (20%), 215 (24%), 213 (29%), 202 (27%), 201 (31%), 200 (22%), 163 (20%), 113 (24%), 73 (28%), 59 (COOCH_3^+ , 75%), 31 (20%), 29 (21%).-

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (464.5) Ber. 67.23 H 5.21
Gef. 67.00 H 5.43

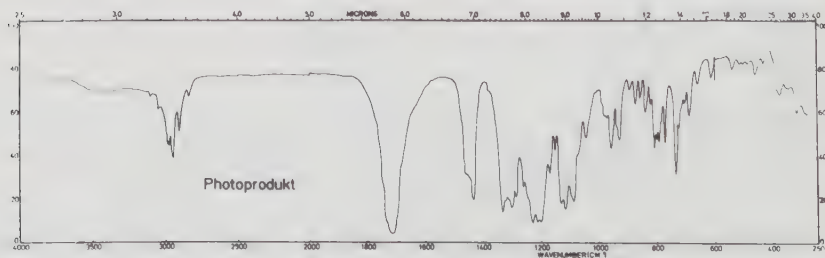


Abb. 71. IR-Spektrum des aus **209a** entstandenen Photoprodukts

Bei analogen Belichtungsversuchen mit **209a** (232 mg in 300 ml Aceton), **209b** (166 mg in 300 ml Methylenchlorid bzw. Aceton) und **208a** (im Gemisch mit **210a**) (45 mg in 100 ml Methylenchlorid) erhält man komplexe Photolysegemische, deren chromatographische Auftrennung bislang nicht gelang.

5,5-Dicyan-methylen-cyclobutan (**220c**):

Die Lösung von 700 mg (10 mmol) Cyclobutanon und 660 mg (10 mmol) Malodinitril in 20 ml wasserfreiem Benzol wird unter Zusatz von 100 mg Ammoniumacetat und 1 Tropfen Essigsäure 4 h bei 25 °C gerührt, anschließend mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen (Na_2SO_4) im Vakuum vorsichtig vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation der zurückbleibenden Flüssigkeit ergibt bei 119 °C/16 mbar 800 mg (68 %) farbloses **220c**.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 235 nm (13600).-

IR (Film) 3010, 2975, 2930 (C-H), 2235 (C≡N), 1635 (C=C), 1394, 718 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.65 - 7.05 (m, 2-,4-H), 7.5 - 8.1 (m, 3-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 191.8 (C-1), 110.8 (CN), 82.3 (C-5), 33.9 (C-2,-4), 16.0 ppm (C-3).-

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ (118.1) Ber. C 71.17 H 5.12 N 23.71

Gef. C 70.98 H 5.21 N 23.72

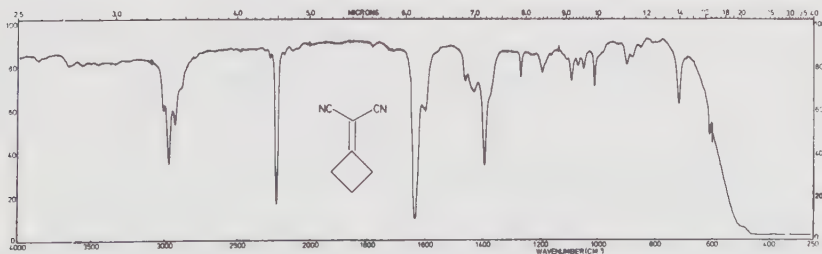


Abb. 72. IR-Spektrum von **220c** (Film)

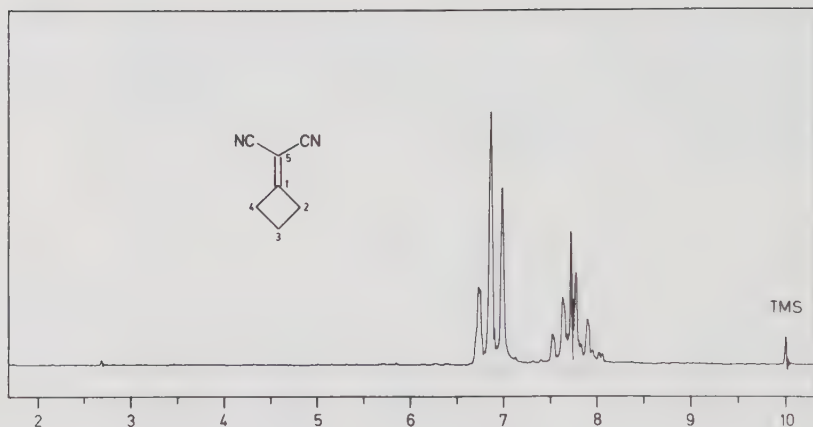


Abb. 73. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **220c**

6,6-Dicyanmethylcyclopentan (**221c**)¹⁴⁸⁾:

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 6.9 - 7.5$ (m, 4H), $7.75 - 8.4$ (m, 4H).-

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 192.4$ (C-1), 111.9 (CN), 81.4 (C-6), 36.2 (C-2,-5), 26.0 ppm (C-3,-4).-

7,7-Dicyanmethylcyclohexan (**222c**)¹⁴⁹⁾:

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 7.15 - 7.55$ (m, 4H), $7.9 - 8.6$ (m, 6H).-

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 185.0$ (C-1), 111.7 (CN), 82.6 (C-7), 34.8 (C-2,-6), 28.0 (C-3,-5), 25.1 ppm (C-4).-

8,8-Dicyanmethylcycloheptan (**223c**)¹⁵⁰⁾:

^1H -NMR (CDCl_3): $\tau = 7.0 - 7.5$ (m, 4H), $7.9 - 8.6$ (m, 8H).-

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 188.8$ (C-1), 112.0 (CN), 84.8 (C-8), 36.3 (C-2,-7), 29.1 (C-3,-6 (C-4,-5)), 26.2 ppm (C-4,-5 (C-3,-6)).-

8,8-Dicyan-7-methylenbicyclo[2.2.1]heptan (224c):

Die Lösung von 1.10 g (10 mmol) Norbornanon und 0.66 g (10 mmol) Malodinitril in 50 ml wasserfreiem Benzol wird unter Zusatz von 100 mg Ammoniumacetat und 1 Tropfen Essigsäure 2 h am Wasserabscheider rückfließend erhitzt, anschließend mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen (Na_2SO_4) im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl kristallisiert aus Petrolether (30 - 50 °C) bei -20 °C; 1.30 g (80 %) farblose Kristalle, Schmp. 48 °C.

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 226 nm (15750).-

IR (KBr): 3010, 2985, 2955, 2940, 2915, 2870 (C-H), 2230 (C≡N), 1637 (C=C), 1455, 1317, 1146, 841, 579 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 7.02 (m, 1-,4-H), 7.8 - 8.6 (m, 2-,3-,5-,6-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 193.3 (C-7), 111.5 (CN), 75.0 (C-8), 40.8 (C-1,-4), 27.4 ppm (C-2,-3,-5,-6).-

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (158.2)	Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71
	Gef. C 75.78 H 6.54 N 17.84

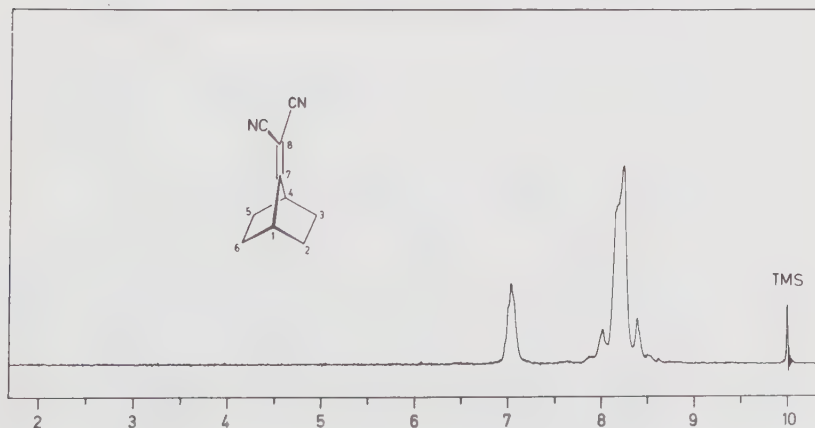


Abb. 74. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) von 224c

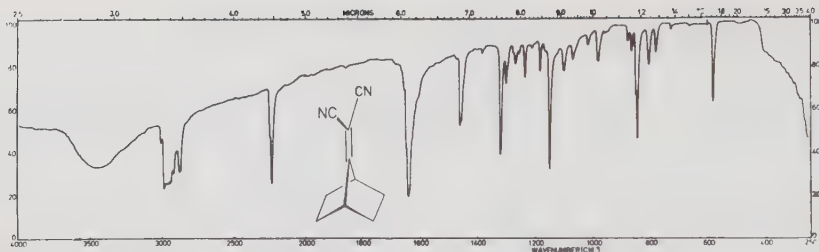


Abb. 75. IR-Spektrum von **224c** (KBr)

8,8-Dicyan-7-methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**226c**):

226c wird analog **224c** aus 1.08 g (10 mmol) Norbornenon und 0.66 g (10 mmol) Malodinitril hergestellt: 1.27 g (80 %), farblose Kristalle, Schmp. 71 °C.

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 255 (2870), 222 nm (12100).-

IR (KBr): 3010, 2950, 2875 (C-H), 2235 (C N), 1631 (C=C), 1441, 1323, 1180, 1119, 838, 738, 698 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 3.66 (m, 2-,3-H), 6.42 (m, 1-,4-H), 7.75 - 8.75 (m, 5-,6-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 192.8 (C-), 134.5 (C-2,-3), 110.9 (CN), 69.6 (C-8), 45.0 (C-1,-4), 23.0 ppm (C-5,-6); $J_{\text{C-2,H}}$ = $J_{\text{C-3,H}}$ = 177 Hz.-

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (156.2)	Ber.	C 76.90	H 5.16	N 17.94
	Gef.	C 77.09	H 5.34	N 17.81

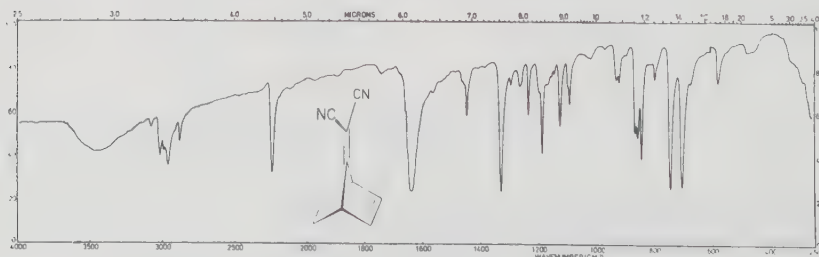


Abb. 76. IR-Spektrum von **226c** (KBr)

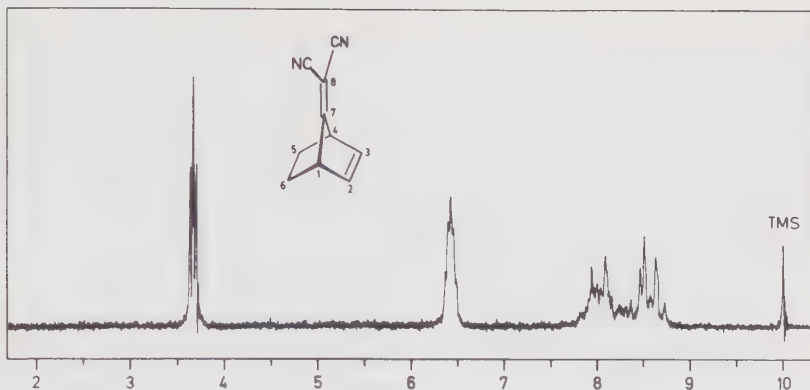


Abb. 77. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) von **226c**

6. Literaturverzeichnis

- 1) a) R.B. Turner, P. Goebel, B.J. Mallon, W.v.E. Doering, J.F. Coburn, Jr. und M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4315 (1968);
- b) D.S. Kabakoff, J.-C.G. Bunzli, J.F.M. Oth, W.B. Hammond und J.A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1510 (1975);
- c) K.B. Wiberg und H.A. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5411 (1976);
- d) N.J. Turro, W.R. Cherry, M.F. Mirbach und M.J. Mirbach, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7388 (1977).
- 2) a) S.J. Cristol und R.L. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1950 (1958);
- b) S.J. Cristol, J.K. Harrington und M.S. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1529 (1966);
- c) R.N. Warrenner und J.B. Bremner, *Pure Appl. Chem.* **16**, 117 (1966);
- d) W.L. Dilling, *Chem. Rev.* **66**, 373 (1966);
- e) D. Seyferth und A.B. Evin, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1468 (1967);
- f) R. Steinmetz, *Fortschr. Chem. Forsch.* **7**, 445 (1967);
- g) J.R. Edman, *J. Org. Chem.* **32**, 2920 (1967);
- h) J.R. Edman und H.E. Smith, *J. Org. Chem.* **33**, 3808 (1968);
- i) H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **16**, 17 (1968);
- j) A.A. Gorman und J.B. Sheridan, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2569;
- k) J.M. Landsberg und J. Sieczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2120 (1969);
- l) H.-D. Scharf, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 216 (1969).

- 3) H. Prinzbach und M. Thyges, Chem. Ber. **104**, 2489 (1971).
- 4) H. Prinzbach und J. Rivier, Helv. Chim. Acta **53**, 2201 (1970).
- 5) a) H. Prinzbach und J. Rivier, Tetrahedron Lett. **1967**, 3713;
b) H. Prinzbach und J. Rivier, Angew. Chem. **79**, 1101 (1967);
c) H. Prinzbach, J. Rivier und G. Englert, Helv. Chim. Acta **53**, 2219 (1970).
- 6) M. Thyges, Dissertation, Universität Lausanne, 1970.
- 7) J. Rivier, Dissertation, Universität Freiburg, 1968.
- 8) a) G. Kaupp und H. Prinzbach, Chimia **22**, 502 (1968);
b) G. Kaupp und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. **725**, 52 (1969);
c) G. Kaupp und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **52**, 956 (1969);
d) G. Kaupp, Angew. Chem. **83**, 361 (1971);
e) G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 844.
- 9) a) E. Payo, L. Cortés, J. Mantecon, C. Rivas und G. de Pinto, Tetrahedron Lett. **1967**, 2415;
b) P. Deslongchamps und J. Kallos, Can. J. Chem. **45**, 2235 (1967);
c) D. Stusche und H. Prinzbach, Chem. Ber. **106**, 3817 (1973);
d) H. Hogeveen und B.J. Nusse, Tetrahedron Lett. **1976**, 699.
- 10) a) E. Druckrey, M. Arguëlles und H. Prinzbach, Chimia **20**, 432 (1966);
b) H. Prinzbach, M. Arguëlles und E. Druckrey, Angew. Chem. **78**, 1057 (1966);
c) H. Prinzbach, Chimia **21**, 194 (1967);
d) H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, Chimia **21**, 469 (1967);
e) H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann und C. Franke, Helv. Chim. Acta **51**, 911 (1968);
f) G.R. Ziegler und G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **90**, 513 (1968);
g) H. Prinzbach und P. Vogel, Helv. Chim. Acta **52**, 396 (1969);
h) G. Ziegler, J. Am. Chem. Soc. **91**, 446 (1969);
i) P. Vogel, B. Willhalm und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **52**, 584 (1969);
j) W. Eberbach, M. Perroud-Arguëlles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971);
k) R.C. Bansal, A.W. McCulloch, P.W. Rasmussen und A.G. McInnes, Can. J. Chem. **53**, 138 (1975);
l) R.A.F. Matheson, A.W. McCulloch, A.G. McInnes und D.G. Smith, Can. J. Chem. **55**, 1422 (1977).

- 11) a) *H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, Angew. Chem. 80, 78 (1968);*
b) *R.C. Bansal, A.W. McCulloch und A.S. McInnes, Can. J. Chem. 47, 2391 (1969);*
c) *H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, Chem. Ber. 106, 3824 (1973).*
- 12) a) *C.D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 88, 4273 (1966);*
b) *H. Prinzbach und J. Rivier, Angew. Chem. 79, 1102 (1967);*
c) *G. Kaupp und H. Prinzbach, Chem. Ber. 104, 182 (1971);*
d) *H. Babsch, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1973.*
e) *J. Werp, Dissertation, Universität Freiburg, 1978.*
- 13) a) *H. Prinzbach, M. Arguëlles, P. Vogel und W. Eberbach, Angew. Chem. 79, 1103 (1967);*
b) *W. Eberbach und H. Prinzbach, Chimia 21, 588 (1967);*
c) *H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, Angew. Chem. 80, 699 (1968);*
d) *P. Vogel, Dissertation, Universität Lausanne, 1969.*
e) *M. Perroud-Arguëlles, Dissertation, Universität Lausanne, 1970;*
f) *J. Markert, Dissertation, Universität Freiburg, 1974.*
- 14) *H.-P. Schal, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung.*
- 15) *C.W. Jefford, U. Burger, W. Broeckx und J.-C.E. Gehret, Tetrahedron Lett. 1973, 5187.*
- 16) a) *D.M. Lemal, R.A. Lovald und R.W. Harrington, Tetrahedron Lett. 1965, 2779;*
b) *P.G. Gassman und D.S. Patton, J. Am. Chem. Soc. 90, 7276 (1968);*
c) *R. Bicker, M. Kempf und H. Kessler, Synthesis 1975, 427.*
- 17) a) *P.G. Gassman, D.H. Aue und D.S. Patton, J. Am. Chem. Soc. 90, 7271 (1968);*
b) *P.G. Gassman, D.H. Aue und D.S. Patton, J. Am. Chem. Soc. 86, 4211 (1964).*
- 18) *L.A. Paquette und L.M. Leichter, J. Am. Chem. Soc. 92, 1765 (1970).*
- 19) a) *P.R. Story und S.R. Fahrenholts, J. Am. Chem. Soc. 86, 1270 (1964);*
b) *P.R. Story und S.R. Fahrenholts, J. Am. Chem. Soc. 87, 1623 (1965);*
c) *R.W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969);*
d) *R.K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 94, 2347 (1972);*

- e) *E. Büldt und W. Friedrichsen*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1410.
- 20) *M. Joyeux*, Dissertation, Universität Lausanne, 1969.
- 21) a) *R.W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig*, Angew. Chem. **84**, 533 (1972);
b) *L.A. Paquette und J.M. Broadhurst*, J. Org. Chem. **38**, 1893 (1973);
c) *R.W. Hoffmann, H. Kurz, M.T. Reetz und R. Schüttler*, Chem. Ber. **108**, 109 (1975).
- 22) *K.-H. Lehr*, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung
- 23) *H. Sauter, H.-G. Hörster und H. Prinzbach*, Angew. Chem. **85**, 1106 (1973).
- 24) *G. Jones* in "Organic Reactions", Bd. 15, S. 204 ff., J. Wiley & Sons, New York, London und Sydney 1967.
- 25) *O. Gruber, P. Jirn und M. Rálek*, "Molekularsiebe", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.
- 26) a) *R.W. Hein, M.J. Astle und J.R. Shelton*, J. Org. Chem. **26**, 4874 (1961);
b) *L. Rand, J.V. Swisher und C.J. Cronin*, J. Org. Chem. **27**, 3505 (1962).
- 27) *J.E. Blackwood, C.L. Gladys, A.E. Petrarca, W.H. Powell und J.E. Rush*, J. Chem. Doc. **8**, 30 (1968).
- 28) a) *H. Günther*, "NMR-Spektroskopie", S. 106 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973;
b) *E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon*, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden", Springer Verlag, Berlin 1976.
- 29) a) *W.R. Moore, H.R. Ward und R.F. Meritt*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2019 (1961);
b) *K. Wüthrich, S. Meiboom und L.C. Snyder*, J. Chem. Phys. **52**, 230 (1970).
- 30) a) *G.W. Klumpp und J.J. Vrielink*, Tetrahedron Lett. **1972**, 539.
b) *I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka und Y. Sugihara*, Tetrahedron Lett. **1975**, 1647.
- 31) *K.B. Wiberg* in "Advances in Alicyclic Chemistry", Bd. 2, S. 185 ff, Academic Press, New York und London 1968.
- 32) *M. Christl*, Chem. Ber. **108**, 2781 (1975).
- 33) *W.G. Dauben und R.L. Carigill*, Tetrahedron **12**, 186 (1961).
- 34) a) *S. Winstein und M. Shatavsky*, Chem. Ind. (London) **1956**, 56;
b) *S.J. Cristol, J.A. Reeder und G.D. Brindell*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 635 (1958);

- c) *H.E. Zimmerman und G.L. Grunewald*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 183 (1966);
- d) *T.C. Morrill und B.E. Greenwald*, *J. Org. Chem.* **36**, 2769 (1971);
- e) *S.F. Nelsen, J.P. Gillespie und P.J. Hintz*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2361;
- f) *D. Quarroz, J.-M. Sonney und P. Vogel*, *Chimia* **29**, 306 (1975).
- 35) a) *J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert*, *Chem. Ber.* **97**, 3183 (1964);
b) *J. Sauer*, *Angew. Chem.* **78**, 233 (1966);
c) *J. Sauer*, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967);
d) *S. Steltzer* in "Advances in Alicyclic Chemistry", Bd. 2, S. 1 ff., Academic Press, New York 1968.
- 36) a) *R.G. Cookson, J. Dance und M. Godfrey*, *Tetrahedron* **24**, 1529 (1968);
b) *A.T. Blomquist und E.C. Winslow*, *J. Org. Chem.* **10**, 149 (1945);
c) *C.D. Weis*, *J. Org. Chem.* **28**, 74 (1963).
- 37) *C. Rüchardt*, "Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen", Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975.
- 38) a) *S. Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6524 (1959);
b) *S. Winstein, E.C. Friedrich, R. Baker und Y.-I. Lin*, *Tetrahedron* **8**, 621 (1966);
c) *S. Winstein* in "Aromaticity, an International Symposium", Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. **21**, S. 5 (1967).
d) *S. Winstein*, *Quart. Rev.* **23**, 141 (1969).
- 39) a) *R. Hoffmann, A. Imamura und G.D. Zeiss*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5215 (1967);
b) *M.J. Goldstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6357 (1967);
c) *M.J. Goldstein und R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6193 (1971).
- 40) a) *H. Hogeveen und H.C. Volger*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2486 (1967);
b) *B.C. Menon und R.E. Pincock*, *Can. J. Chem.* **47**, 3327 (1969);
c) *J. Manassen*, *J. Catal.* **18**, 38 (1970);
d) *H. Hogeveen und B.J. Nusse*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3667;
e) *H. Hogeveen und B.J. Nusse*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 159;
f) *R. Noyori, I. Umeda, H. Kawauchi und H. Takaya*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 812 (1975);
g) *B.J. Nusse*, Dissertation, Universität Groningen (Niederlande), 1978.

- 41) a) *P. Senise und F. Levi*, *Anal. Chimia Acta* **30**, 422 (1964);
b) *W.G. Dauben und A.J. Kielbania, Jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7345 (1971).
- 42) a) *K. Tori, R. Muneyuki und H. Tanida*, *Can. J. Chem.* **41**, 3142 (1963);
b) *K. Tori, Y. Hata, R. Muneyuki, Y. Takano, T. Tsuji und H. Tanida*, *Can. J. Chem.* **42**, 926 (1964).
- 43) a) *D.J. Bertelli, C. Golino und D.L. Dreyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3329 (1964);
b) *M. Rabinovitz, I. Agranat und E.D. Bergmann*, *Tetrahedron* **22**, 225 (1966);
c) *M. Oda, H. Tani und Y. Kitahara*, *Chem. Commun.* **1969**, 739.
- 44) a) *T. Nozoe, T. Mukai, A. Sato und I. Osaha*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34**, 1384 (1961);
b) *K. Hafner, H.W. Riedel und M. Danielisz*, *Angew. Chem.* **75**, 344 (1963).
- 45) a) *L.A. Paquette, G.R. Allen, Jr. und R.P. Henzel*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7002 (1970);
b) *L.A. Paquette*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 280 (1971);
c) *M. Sakai, H. Yamaguchi und S. Masamune*, *Chem. Comm.* **1971**, 486;
d) *P.G. Gassman und T.J. Atkins*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1042 (1971);
e) *M. Sakai, H. Yamaguchi, H.H. Westberg und S. Masamune*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1043 (1971);
f) *P.G. Gassman, T.J. Atkins und F.J. Williams*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1812 (1971);
g) *M. Sakai und S. Masamune*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4610 (1971);
h) *M. Sakai, H.H. Westberg, H. Yamaguchi und S. Masamune*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4611 (1971);
i) *P.G. Gassman*, *Angew. Chem.* **84**, 304 (1972);
j) *P.G. Gassman und T.J. Atkins*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7748 (1972);
k) *W.G. Dauben und A.J. Kielbania, Jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3669 (1972);
l) *P.G. Gassman und J.F. Williams*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7733 (1972);
m) *L.A. Paquette* in "Alicyclic Compounds (MTP Internat. Rev. of Science)", *Org. Chem., Ser. 1, Vol. 6*, S. 128 ff, 1973.
n) *P.G. Gassman und R.R. Reitz*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3057 (1973);

- o) G. Zon und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4456 (1973);
- p) W.G. Dauben, A.J. Kielbania, Jr. und K.N. Raymond, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7166 (1973);
- q) L.A. Paquette und G. Zon, J. Am. Chem. Soc. **96**, 203 (1974);
- r) G. Zon und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **96**, 215 (1974);
- s) L.A. Paquette, G. Zon und R.T. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **96**, 224 (1974);
- t) L.A. Paquette, G. Zon und R.T. Taylor, J. Org. Chem. **39**, 2766 (1974);
- u) G. Zon und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5478 (1974);
- v) L.A. Paquette und R.T. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5708 (1977).
- 46) R.W. Hoffmann, Privatmitteilung 1977.
- 47) a) H.-J. Herr, Dissertation, Universität Freiburg, 1972;
b) H. Prinzbach, H.-J. Herr und W. Regel, Angew. Chem. **84**, 113 (1972).
- 48) a) H. Prinzbach und H. Sauter, Angew. Chem. **84**, 115 (1972);
b) H. Prinzbach und H. Sauter, Tetrahedron Lett. **1974**, 3049;
c) H. Sauter, Dissertation, Universität Freiburg, 1973.
- 49) a) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969);
b) R.B. Woodward und R. Hoffmann, "Die Erhaltung der Orbital-symmetrie", S. 75 ff., Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1970;
c) Nguyen Trong Anh, "Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1972;
d) M.J.S. Dewar und S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2931 (1975);
e) M.J.S. Dewar und S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2932 (1975).
- 50) a) M. Christl und G. Brüntrup, Angew. Chem. **86**, 197 (1974);
b) M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, Chem. Ber. **111**, 2307 (1978);
c) M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, Chem. Ber. **111**, 2320 (1978).
- 51) R. Taylor und L.A. Paquette, Tetrahedron Lett. **1976**, 2741.
- 52) J. Ipaktschi, Chem. Ber. **105**, 1996 (1972).

- 53) a) *R. Huisgen in S. Patai, "The Chemistry of Functional Groups; Alkenes", S. 826 ff., Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, London 1964;*
b) *M. Regitz, "Diazoalkane", G. Thieme Verlag, Stuttgart 1977.*
- 54) a) *T.V. van Auken und K.L. Rinehardt, Jr., J. Am. Chem. Soc. **84**, 3736 (1962);*
b) *M. Frank-Neumann, Angew. Chem. **80**, 42 (1968);*
c) *H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, Chem. Ber. **109**, 2823 (1976);*
d) *H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert und H.H. Limbach, Chem. Ber. **109**, 3505 (1976).*
- 55) a) *D. Swern in "Organic Peroxides", Bd. 2, S. 355 ff, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1971;*
b) *D.I. Metelitsa, Russ. Chem. Rev. **1971**, 807.*
- 56) *A.T. Balaban, Rev. Roum. Chim. **11**, 1097 (1966).*
- 57) a) *H.J. Dauben, Jr. und H.J. Ringold, J. Am. Chem. Soc. **73**, 876 (1951);*
b) *W.v.E. Doering und F.L. Detert, J. Am. Chem. Soc. **73**, 876 (1951).*
- 58) *J.M. Landsberg und J. Sieczkowski, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2120 (1969).*
- 59) *J.M. Landsberg und J. Sieczkowski, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1655 (1968).*
- 60) *M. Uyegaki, S. Ito, Y. Sugihara und I. Murata, Tetrahedron Lett. **1976**, 4473.*
- 61) a) *I. Murata, T. Tatsuoka und Y. Sugihara, Tetrahedron Lett. **1973**, 4261;*
b) *I. Murata, T. Tatsuoka und Y. Sugihara, Tetrahedron Lett. **1974**, 199.*
- 62) *S. Patai und Z. Rappoport, J. Chem. Soc. **1962**, 383.*
- 63) *B. Corson und R.W. Stoughton, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2825 (1928).*
- 64) *W. Ertel, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1969.*
- 65) a) *H. Fischer und M. Neber, Liebigs Ann. Chem. **496**, 1 (1932);*
b) *R.B. Woodward, Angew. Chem. **72**, 651 (1960);*
c) *R.B. Woodward, W.A. Ayer, J.M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnett, P. Buchschacher, G.L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F.P. Hauck, S. Ito, A. Langemann, E. LeGoff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta und H. Volz, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3800 (1960);*
d) *R. Carrié und M. Bargain, Compt. Rend. **253**, 1962 (1961);*
e) *J.B. Bastus, Tetrahedron Lett. **1963**, 955.*

- 66) E. Proksch und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **88**, 802 (1976).
- 67) a) L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* **297**, 14 (1897);
b) K. Wallenfels, W. Ertel und K. Friedrich, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1663;
c) K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel und H.K. Thieme, *Angew. Chem.* **88**, 311 (1976).
- 68) N.L. Allinger, T.W. Stuart und J.C. Tai, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2809 (1968).
- 69) G.E. Gream, L.R. Smith und J. Meinwald, *J. Org. Chem.* **39**, 3461 (1974).
- 70) K. Wüthrich, S. Meiboom und L.C. Snyder, *J. Chem. Phys.* **52**, 230 (1970).
- 71) a) K. Dimroth und C. Reichardt, "Palette", Nr. 11, S. 25 (1962); *Zeitschrift der Sandoz AG (Basel)*;
b) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 1 (1963);
c) C. Reichardt, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965);
d) C. Reichardt und K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 1 (1968).
- 72) A. Liberles, A. Greenberg und A. Lesk, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8685 (1972) und dort zit. Lit.
- 73) E. Haselbach und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **57**, 472 (1974).
- 74) M. Christl, U. Heinemann und W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2299 (1975).
- 75) a) E.P. Blanchard, Jr. und A. Cairncross, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 487 (1966);
b) K.B. Wiberg und J.M. Lavanish, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5272 (1966);
c) K.B. Wiberg und G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1235.
d) G.L. Closs und P.E. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2452 (1968);
e) M.J.S. Dewar und S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2931 (1975).
- 76) a) K. Fujita, T. Nakamura, M. Matsui und T. Shono, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4385;
b) K. Fujita, T. Nakamura, M. Matsui und T. Shono, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2441.
- 77) a) V.M. Micovic und M.L. Mihailovic, "Lithium Aluminium Hydride in Organic Chemistry", Naukna Knjiga, Belgrad 1955;
b) N. Gaylord, "Reduction with Complex Metal Hydrides", S. 180 ff., Interscience Publishers, New York 1956;

- c) *P.L. Southwick, N. Latif, B.M. Fitzgerald und N.M. Zaczek, J. Org. Chem. 31, 1 (1966);*
- d) *H.C. Brown und H.M. Hess, J. Org. Chem. 34, 2206 (1969);*
- e) *M.R. Johnson und B. Rickborn, J. Org. Chem. 35, 1041 (1970);*
- f) *K.E. Wilson, R.T. Seidner und S. Masamune, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 213;*
- g) *J.M. Fortunato und B. Ganem, J. Org. Chem. 41, 2194 (1976);*
- h) *S.S. Pizey, "Synthetic Reagents", Bd. 1, S. 101 ff., J. Wiley & Sons Inc., New York, London, Sydney, Toronto 1974.*
- i) *E.C. Ashby, J.J. Lin und R. Kovar, J. Org. Chem. 41, 1935 (1976).*
- 78) a) *S. Krishnamurthy und H.C. Brown, J. Org. Chem. 40, 1864 (1975);*
- b) *H.C. Brown, S. Krishnamurthy und Nung Min Yoon, J. Org. Chem. 41, 1778 (1976).*
- 79) *J.T. Groves und C.A. Bernhardt, J. Org. Chem. 40, 2806 (1975).*
- 80) *K. Yano und K. Yoshida, J. Org. Chem. 42, 363 (1977).*
- 81) a) *M. Christl, Privatmitteilung 1975.*
- b) *M. Christl und G. Freitag, Angew. Chem. 88, 508 (1976).*
- 82) a) *R.E. Rondeau und R.E. Sievers, J. Am. Chem. Soc. 93, 1522 (1971);*
- b) *R.E. Sievers, "Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents", Academic Press, New York 1973;*
- c) *A.F. Cockerill, G.L.O. Davies, R.C. Harden und D.M. Rackham, Chem. Rev. 73, 553 (1973).*
- 83) a) *R.E. Leone und P.v.R. Schleyer, Angew. Chem. 82, 889 (1970);*
- b) *G.A. Olah und P.v.R. Schleyer, "Carbonium Ions", Wiley-Interscience, New York. Bd. 1, 1968, Bd. 2, 1970, Bd. 3, 1972, Bd. 4, 1973.*
- c) *P.R. Story und B.C. Clark, Jr. in (83b), Bd. 3, S. 1007 (1972);*
- d) *H.G. Richey in (83b), Bd. 3, S. 1201 (1972);*
- e) *R.E. Leone, J.C. Barborak und P.v.R. Schleyer in (83b), Bd. 4, S. 1837 (1973).*
- 84) a) *K.B. Wiberg, G.M. Lampman, R.P. Ciula, D.S. Connor, P. Schertler und J. Lavanish, Tetrahedron 21, 2749 (1965);*
- b) *R.B. Turner, P. Goebel, W.v.E. Doering und J.F. Coburn Jr., Tetrahedron Lett. 1965, 997;*

- c) *N.C. Baird* und *M.J.S. Dewar*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3966 (1967);
- d) *R.B. Turner*, *P. Goebel*, *B.J. Mallon*, *W.v.E. Doering*, *J.F. Coburn* und *M. Pomerantz*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4315 (1968);
- e) *K.B. Wiberg* und *R.A. Fenoglio*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3395 (1968);
- f) *N.C. Baird*, *Tetrahedron* **26**, 2185 (1970);
- g) *K. Kovacevic*, *M. Eckert-Maksic* und *Z.B. Maksic*, *Croatica Chem. Acta* **46**, 249 (1974).
- 85) a) *W.L. Jorgensen* und *W.T. Borden*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 223;
- b) *P. Bischof*, *R. Gleiter* und *E. Müller*, *Tetrahedron* **32**, 2769 (1976);
- c) *P. Bischof*, *R. Gleiter*, *R.T. Taylor*, *A.R. Browne* und *L.A. Paquette*, *J. Org. Chem.* **43**, 2391 (1978).
- 86) *W.L. Jorgensen* und *L. Salem*, "The Organic Chemist's Book of Orbitals", Academic Press, New York und London 1973.
- 87) *H. Hogeveen*, *W.F.J. Hurdeman* und *D.M. Kok*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 871 (1978).
- 88) *B. Franzus*, *M.L. Scheinbaum*, *D.L. Waters* und *H.B. Bowlin*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1241 (1976).
- 89) *G.A. Olah*, *Angew. Chem.* **85**, 183 (1973).
- 90) *J.-H. Shin*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1978.
- 91) *R.K. Lustgarten*, *M. Brookhart* und *S. Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2347 (1972).
- 92) a) *H.G. Richey, Jr.* und *N.C. Buckley*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3057 (1963);
- b) *M. Brookhart*, *R.K. Lustgarten*, *D.L. Harris* und *S. Winstein*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 943;
- c) *H. Volz* und *R. Miess*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 93) *G.A. Olah* und *R.J. Spear*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1539 (1975).
- 94) a) *R.T. Taylor* und *L.A. Paquette*, *Angew. Chem.* **87**, 488 (1975);
- b) *L.A. Paquette* und *R.T. Taylor*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2745;
- c) *L.A. Paquette* und *R.T. Taylor*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5708 (1977).
- 95) *M. Christl* und *M. Lechner*, *Angew. Chem.* **87**, 815 (1975).
- 96) *B.M. Trost* und *L.S. Melvin*, "Sulfur Ylids", Academic Press, New York 1975.
- 97) *E. Corey* und *M. Chaykovsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1353 (1965).
- 98) *L.A. Paquette* und *O. Cox*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5633 (1967).

- 99) a) *J.D. Holmes* und *R. Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2531 (1963);
b) *M. Oda*, *T. Sato* und *Y. Kitahara*, *Synthesis* **1974**, 721.
- 100) a) *K. Yano*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1861;
b) *R.L. Cargill*, *T.Y. King* und *A.B. Sears*, *J. Org. Chem.* **36**, 1423 (1971).
- 101) *L. Cassar*, *P.E. Eaton* und *J. Halpern*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6366 (1970).
- 102) a) *P.E. Eaton* und *T.W. Cole, Jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3157 (1964);
b) *J.C. Barborak*, *L. Watts* und *R. Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1328 (1966);
c) *C.G. Chin*, *H.W. Cuts* und *S. Masamune*, *Chem. Comm.* **1966**, 880.
- 103) *G.E. Gream*, *L.R. Smith* und *J. Meinwald*, *J. Org. Chem.* **39**, 3461 (1974).
- 104) *G.W. Klumpp* und *J. Stapersma*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 747.
- 105) *M. Avram*, *J.G. Dinulescu*, *E. Marica*, *G. Mateescu*, *E. Sliam* und *C.D. Nenizescu*, *Chem. Ber.* **97**, 382 (1964).
- 106) a) *J. Meinwald* und *D. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5877 (1969);
b) *J. Meinwald* und *H. Tsuruta*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5877 (1969);
c) *H.E. Zimmerman*, *J.D. Robbins* und *J. Schantl*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5878 (1969);
d) *J. Meinwald* und *H. Tsuruta*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2579 (1970).
- 107) a) *G. Schröder*, "Cyclooctatetraen", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1965;
b) *L.T. Scott* und *M. Jones, Jr.*, *Chem. Rev.* **72**, 181 (1972);
c) *H.E. Zimmerman*, *R.W. Binkley*, *R.S. Givens*, *G.L. Grunewald* und *M.A. Sherwin*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3316 (1969).
- 108) a) *H.E. Zimmerman* und *R.M. Paufler*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1514 (1960);
b) *H.E. Zimmerman*, *G.L. Grunewald*, *R.M. Paufler* und *M.A. Sherwin*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2330 (1969).
- 109) *P.J. Van Vuuren*, Dissertation, Cornell Universität, Ithaca, N.Y.; Diss. Abstr. Int. B **1971**, 31 (12) (Pt. 1), S. 7021 ff.
- 110) *R.T. Taylor* und *L.A. Paquette*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5824 (1977).
- 111) *H.M. Frey* und *I.D.R. Stevens*, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1964**, 144.

- 112) a) *J.A. Smith, H. Shechter, J. Bayless und L. Friedman*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 659 (1965);
b) *J. Bayless, L. Friedman, J.A. Smith, F.B. Cook und H. Shechter*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 661 (1965);
c) *F. Cook, H. Shechter, J. Bayless, L. Friedman, R.L. Foltz und R. Randall*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3870 (1966).
- 113) *K.B. Wiberg und J.M. Lavanish*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 365 (1966).
- 114) *H. Prinzbach und W. Auge* in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Auflage, Bd. V/1b, S. 686 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- 115) a) *J. Hine, E.L. Pollitzer und H. Wagner*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5607 (1953);
b) *F.L. Skell und L. Storer*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4117 (1959).
- 116) *D. Felix, R.K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber und A. Eschenmoser*, Helv. Chim. Acta **55**, 1276 (1972).
- 117) *W.R. Dolbier, Jr., O.T. Garza und B.H. Al-Sader*, Tetrahedron Lett. **1976**, 887.
- 118) *W.R. Dolbier, Jr., O.T. Garza und B.H. Al-Sader*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5038 (1975).
- 119) a) *W.v.E. Doering und J.F. Coburn*, Tetrahedron Lett. **1965**, 991;
b) *K.B. Wiberg, J.H. Lampman, R.P. Ciula, D.S. Connor, P. Schertler und J. Lavanish*, Tetrahedron **21**, 2749 (1965).
- 120) a) *D.M. Lemal und K.S. Shim*, Tetrahedron Lett. **1964**, 3231;
b) *G.L. Closs und R.B. Larrabee*, Tetrahedron Lett. **1965**, 287.
- 121) *F. Nakatsubo, Y. Kishi und T. Goto*, Tetrahedron Lett. **1970**, 381.
- 122) *K.B. Wiberg und G.M. Lampman*, Tetrahedron Lett. **1963**, 2173.
- 123) *F. Toda und K. Tanaka*, J.C.S. Chem. Commun. **1976**, 1011.
- 124) *H.G. Richey, Jr. und N.C. Buckley*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3057 (1963).
- 125) *H. Tanida und T. Tsuji*, J. Org. Chem. **29**, 849 (1964).
- 126) *Y. Sugihara, N. Morokoshi und I. Murata*, Tetrahedron Lett. **1977**, 3887.
- 127) *C.H. DePuy, M. Isaks, K.L. Eilers und G.F. Morris*, J. Org. Chem. **29**, 3505 (1964).
- 128) *M. Christl und G. Brüntrup*, Chem. Ber. **107**, 3908 (1974).
- 129) *H. Hogeveen, J.B. Nusse, K. Vogeler, J. Merkle und H. Bold*, Tetrahedron Lett. **1976**, 2885.

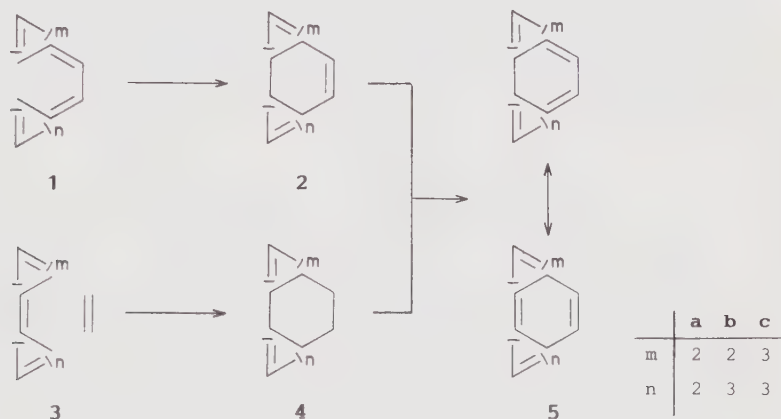
- 130) a) *H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich, Arch. Pharm.*
291, 541 (1958);
b) *C.D.M. Beverwijk, G.J.M. van der Kerk, A.J. Leusink und J.G. Noltes, Organomet. Chem. Rev., Ser. A, 5*, 215 (1970);
c) *W.B. Hughes, Organomet. Chem. Syn. 1*, 341 (1972).
- 131) *W. Seppelt, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung.*
- 132) *K.-H. Müller, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung.*
- 133) *R. Miyamoto, T. Tezuka und T. Mukai, Tetrahedron Lett.* **1975**, 891.
- 134) *H.-G. Hörster, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1972.*
- 135) *D.H.R. Barton, E.H. Smith und B.J. Willis, J.C.S. Chem. Commun.* **1970**, 1226.
- 136) *J.E. McMurry, M.P. Flemming, K.L. Kees und L.R. Krepski, J. Org. Chem.* **43**, 3255 (1978).
- 137) *K.-H. Lehr, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1976.*
- 138) *W. Eberbach, Chem. Ber.* **107**, 3287 (1974).
- 139) *C.H. Krüger, Max-Planck-Institut, Mülheim/Ruhr, unveröffentlichte Ergebnisse.*
- 140) *O. Schweikert, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung.*
- 141) Übersichten:
- a) *J.B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic Press, New York 1972;*
b) *G.C. Levy und G.L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Wiley Interscience, New York 1972;*
c) *E. Breitmaier und W. Voelter, "¹³C-NMR-Spectroscopy", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1978;*
d) *T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell, "¹³C-Kernresonanz-spektroskopie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1973.*
- 142) a) *R.V. Haddon, V.R. Haddon und L.M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch.* **16**, 103 (1971);
b) *H. Günther und G. Jikeli, Chem. Ber.* **106**, 1863 (1973);
c) *H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker und E. Vogel, Angew. Chem.* **85**, 261 (1973);
d) *U. Ewers, H. Günther und L. Jaenicke, Chem. Ber.* **107**, 876 (1974);
e) *H. Günther und H. Schmickler, Pure Appl. Chem.* **44**, 807 (1975);
f) *G.A. Olah, J.S. Staral und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1267 (1976).

- 143) Übersicht: H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **28**, 281 (1971).
- 144) L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687.
- 145) H.-D. Martin und D. Forster, *Angew. Chem.* **84**, 65 (1972).
- 146) D.E. Dorman, M. Jautelat und J.D. Roberts, *J. Org. Chem.* **36**, 2757 (1971).
- 147) G.B. Savitzky und K. Namikawa, *J. Phys. Chem.* **68**, 1956 (1964).
- 148) H. Hart und Y.C. Kim, *J. Org. Chem.* **31**, 2784 (1966).
- 149) A.C. Cope und K.E. Haye, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 733 (1941).
- 150) W.v.E. Doering, B.M. Ferrier, E.T. Fossel, J.H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R.M. Rubin und M. Saunders, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967).
- 151) R. Hollenstein, W.v. Phillipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **56**, 847 (1973).
- 152) H. Günther und W. Herring, *Chem. Ber.* **106**, 3938 (1973).
- 153) a) R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W.v. Phillipsborn, *Angew. Chem.* **86**, 595 (1974);
b) W.K. Schlenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1099 (1975).
- 154) M. Witanowski, L. Stefaniak und H. Januszewski in "Nitrogen NMR", S. 163 ff, Plenum Press, London und New York 1973.
- 155) R. Bicker, H. Kessler und G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **111**, 3200 (1978).
- 156) J.B. Grutzner, M. Jautelat, J.B. Dence, R.A. Smith und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7107 (1970).
- 157) E. Lippmaa, T. Pekk, N.A. Belikova, A.A. Bobyleva, A.N. Kalinichenko, M.D. Ordubadi und A.F. Platé, *Org. Magn. Reson.* **8**, 74 (1976).
- 158) J.B. Stothers, C.T. Tan und K.C. Teo, *Can. J. Chem.* **51**, 277 (1973).
- 159) J.B. Stothers, J.R. Swenson und C.T. Tan, *Can. J. Chem.* **53**, 581 (1975).
- 160) R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **111**, 3215 (1978).
- 161) a) I.J. Lawrenson, *J. Chem. Soc.* **1945**, 1117.
b) P. László und P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1171 (1964);
c) E.I. Snyder und B. Franzus, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1166 (1964).
- 162) a) G.A. Olah und A.M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6883 (1969);
b) G.A. Olah, A.M. White, J.R. DeMember, A. Commeyras und C.Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4627 (1970);

- c) *G.A. Olah* und *G. Liang*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6803 (1975);
 - d) *G.A. Olah*, *G. Liang*, *G.D. Mateescu* und *J.L. Riemenschneider*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8698 (1973).
- 163) *R.W. Hoffmann*, Privatmitteilung 1978.

II. TEIL. DAS VINYLOGE SESQUIFULVALEN

Die "vinylogen Fulvalene" ("Fulvadiene") **1** interessieren unter anderem wegen ihrer electrocyclischen Reaktivität und der damit verknüpften präparativen Möglichkeit, die tricyclischen π -Systeme **5** - Annulene mit einem durch zwei σ -Brücken versteiften Kohlenstoffgerüst - aufzubauen. Dieser Weg zu **5** ergänzt den früher verfolgten Zugang durch α,ω -Cycloaddition der Fulvene **3** (**3**→**4**→**5**) ¹⁾.



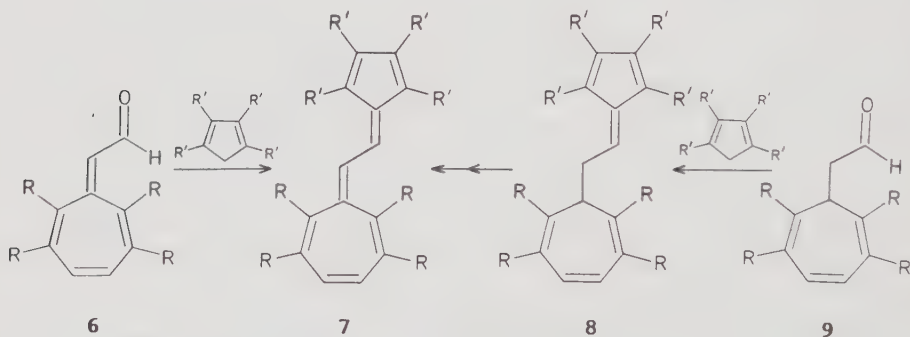
Ein erstes Beispiel für die Brauchbarkeit dieses Syntheseprinzipis konnte von *H. Sauter* mit dem "vinylogen Pentafulvalen" **1a** ²⁾ geliefert werden, bei dem der Zwölfelektronencyclisierungsschritt zu **2a** leicht und einheitlich erfolgt. Die Dehydrierung von **2a** ist jedoch bislang nicht gelungen ³⁾. Auch das "vinyloge Heptafulvalen" **1c** ⁴⁾ ist bekannt; der Sechzehnelektronencyclisierungsschritt zu **2c** als Vorstufe zu **5c** scheint nach neuesten Untersuchungen von *L. Knothe* ⁵⁾ ebenfalls abzulaufen. Über eine durch die neuartige Tetracycloheptan-Tricyclohepten-Umlagerung eröffnete Synthese des bislang unbekannten "vinylogen Sesquifulvalens" **1b** sowie dessen thermisches Verhalten wird in diesem Teil berichtet.

1. Synthese des vinylogen Sesquifulvalens

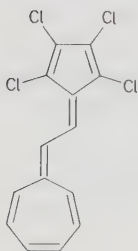
1.1. Einleitung

Sesquifulvalen **3b** ^{6,7)}, das niedrigere Homologe von **1b** und auch das vinyloge Pentafulvalen **1a** ²⁾, die zu **1b** analoge Verbindung mit zwei Fünfringuntereinheiten, sind als thermisch und gegen Sauerstoff empfindliche, polymerisationsfreudige Kohlenwasserstoffe bekannt. Dementsprechend ist es nicht überraschend, daß die bei höher substituierten Vertretern des vinylogenen Sesquifulvalens ^{*)} erfolgreichen Synthesemethoden (**6**→**7** ^{8,9)} bzw.

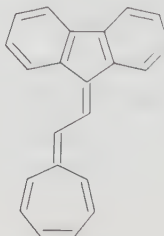
9→**8**→**7** ¹⁰⁾ bei den unsubstituierten Verbindungen nach K. Hafner und M. Römer ^{11,12)} und Y. Kitahara ¹⁰⁾ nicht zum Erfolg führten.



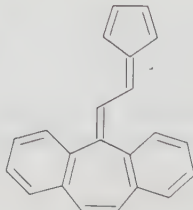
^{*)} Die bislang bekannten Derivate (**i-iv**) sind zur Elektrocyclisierung nicht fähig.



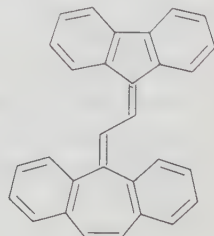
i 10)



ii 10)

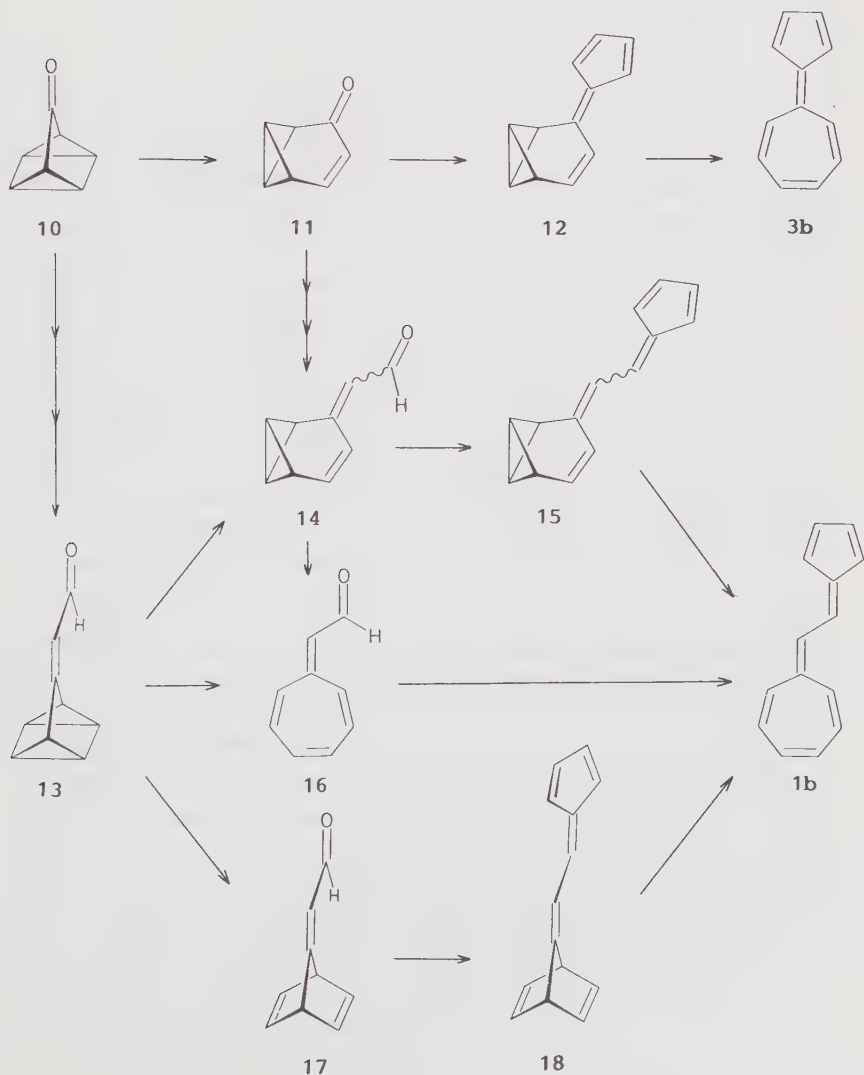


iii 9)



iv 8)

Als Ausweg bot sich eine Synthese an, bei welcher die in Teil I aufgezeigte neuartige Quadricyclan-Tricyclohepten-Umlagerung mit dem aus Quadricyclanon **10** darstellbaren Tricycloheptenon **11** als "maskiertem Tropon" sowie die in Teil I vielfach realisierte



Tricyclohepten-Cycloheptatrien-Isomerisierung wichtige Schritte sind $(10 \rightarrow 13 \rightarrow 14$ (oder $10 \rightarrow 11 \rightarrow 14) \rightarrow 15 \rightarrow 1b$). Um mit der Problematik der Isolierung und der Analyse der nach allen Erfahrungen nicht sehr stabilen Fulvalene wie **15**, **18** und **1b** vertraut zu werden, wurde zuerst eine von **10** ausgehende Alternativsynthese von **3b** ($10 \rightarrow 11 \rightarrow 12 \rightarrow 3b$) als Modellreaktion studiert.

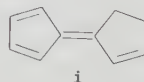
1.2. Synthese des Sesquifulvalens **3b**

Tricycloheptenon **11** geht anders als Tropon selektiv 1,2-Additionen an die α, β -ungesättigte Carbonylgruppe ein (Teil I).

Mit einem zehnfachen Überschuß an Cyclopentadien in methanolischer Kaliumhydroxidlösung (5%) ist bei 0 °C nach zwölf Stunden kein **11** mehr nachweisbar. Nach Hydrolyse und Etherextraktion läßt sich chromatographisch (Aluminiumoxid bas.) das orangegelbe, leicht kristallisierende Fulven **12** (Schmp. 86 °C, Zers. zu hellem Polymermaterial) in 40-45% Ausbeute (nicht optimiert, Rest Polymere) isolieren. Kondensationsversuche mit Cyclopentadien/Natriumethanolat oder Natriumcyclopentadienid in Ether liefern schlechtere Ausbeuten bzw. im letzteren Fall nur Polymere. Als vinyloges Fulven ist **12** luftempfindlich und polymerisiert in reinem, kristallinem Zustand bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden; bei -30 °C ist **12** unter Licht- und Luftausschluß mehrere Wochen unzersetzt haltbar.

Die Struktur des Kohlenwasserstoffs wird durch spektroskopische Daten, besonders aber durch den für Fulvene typischen Kurvenzug im UV-Spektrum ¹³⁾ mit Maxima bei 337 nm bzw. 325 nm ^{*)} und durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt, in welchem die strukturellen Gegebenheiten durch die für Tricycloheptene typischen Signalgruppen ¹⁴⁾ ^{**)} , das Multipllett der Fulvenfünfringprotonen und die anisotropen Einflüsse charakterisiert sind.

*) Die gegenüber **1** ¹⁵⁾ bathochrome Verschiebung der Maxima um ca. 24 nm ist auf die Konjugation mit dem Bicyclobutanring zurückzuführen.



UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 313 nm (21900)

) Vergl. ¹H-NMR-Daten von **40 und **117** in Teil I.

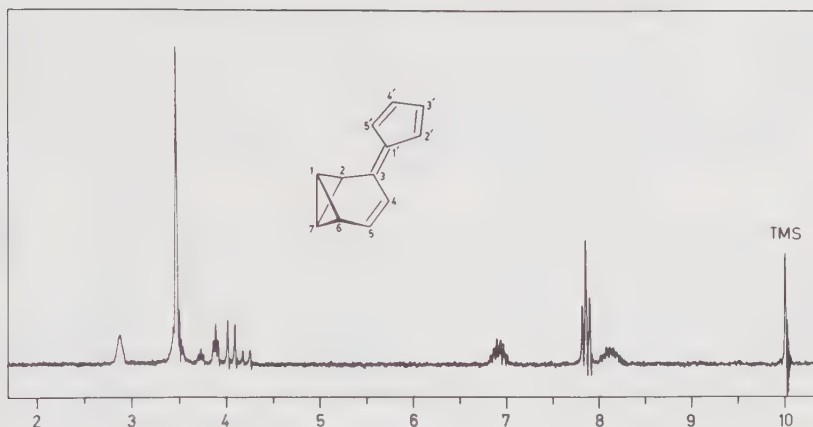
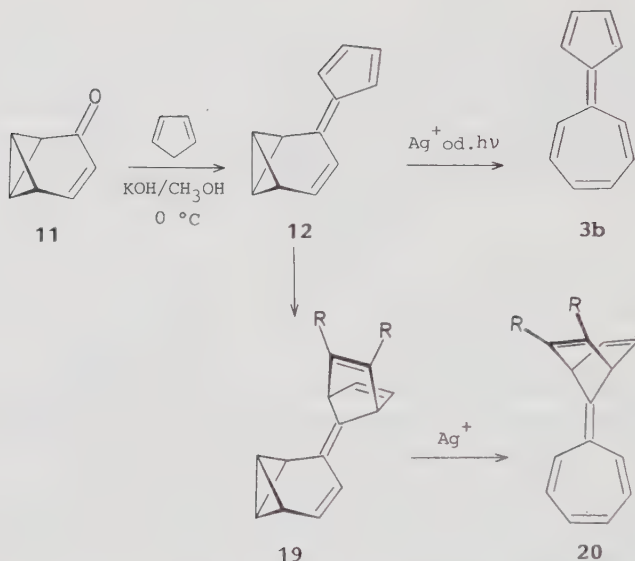


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, C_6D_6) von **12**

τ = 3.46 (m, 2'-, 3'-, 4'-, 5'-H), 3.78 (ddd, 4-H), 4.12 (dd, 5-H), 6.90 (m, 2-H), 7.84 (dd, 1-, 7-H), 8.10 (m, 6-H);
 $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 9.5$,
 $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.8$ Hz.

Zusätzlich ist die Struktur von **12** durch sein Acetylendicarbonsäure-dimethylester-Addukt **19** (Schmp. 146 °C) bestätigt; letzteres entsteht mit einem zehnfachen Überschuß an Acetylendicarbonsäure-dimethylester innerhalb einer Stunde bei 80 °C in ca. 70% Ausbeute (^1H -NMR-Spektrum s. Abb. 27).

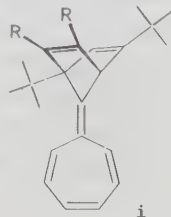
Die Tricyclohepten-Cycloheptatrien-Isomerisierung ist auch in diesem Fall metallkatalytisch (Silberionen; bei 0 °C) und photochemisch (bei -40 °C) rasch und einheitlich. Bei der UV-spektroskopisch verfolgten Behandlung einer etherischen Lösung (ca. 10^{-4} M) von **12** mit ca. 5 mol-% Silbertetrafluoroborat bei 0 °C verschwindet der Kurvenzug des Fulvens **12** in dem Maße, wie der des Sesquifulvalens **3b** ^{7b)} auftritt (s. Abb. 28). Klar ausgeprägte isosbestische Punkte bei 351 nm und 275 nm sowie der Vergleich der Extinktionskoeffizienten weisen auf die Einheitlichkeit und Vollständigkeit der Reaktion hin. In der nach Filtration über Aluminiumoxid (bas.; bei -20 °C) reinen Lösung steht **3b** für weitere Studien zur Verfügung.



Die Isomerisierung läßt sich auch in nahezu quantitativer Ausbeute durch Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm (Pyrex-filter) in ca. 10^{-2} M Etherlösung bei -60 °C erreichen. Erst bei längerer Belichtungsdauer und höheren Konzentrationen tritt langsam Polymerisation von **3b** ein.

Es sei hier erwähnt, daß auch **19** unter Silberionen-Katalyse in 43% Ausbeute zu dem sehr instabilen Heptafulvenderivat **20** ($\lambda_{\text{max}} = 280$ nm) - formal das Addukt einer bislang nicht realisierten *Diels-Alder*-Reaktion von **3b** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester ^{*)} - isomerisiert. Wegen der Photolabilität von **20** ist eine Isomerisierung durch Belichtung nicht geeignet.

*) [4+2]-Addukte von Acetylendicarbonsäuredimethylester an substituierte Sesquifulvalene sind bekannt ¹⁶⁾. Für das Addukt **i** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor ¹⁷⁾. Bei starken Abweichungen von einer ebenen Molekülgeometrie des Heptafulvensystems wird ein UV-Maximum von 280 nm beobachtet. Mit Tetracyanethylen erhält man [12+2]-Addukte ^{16,18)}.



$\lambda_{\text{max}} = 280$ nm

Gegenüber den bisher bekannten Methoden zur Synthese des Sesquifulvalens **3b** von *W. Rosswog*⁶⁾ und *M. Neuenschwander*⁷⁾ bietet diese Alternative den Vorteil, daß **3b** ohne aufwendige Aufarbeitungsschritte aus relativ leicht zugänglichen und stabilen Vorstufen rein und in präparativ brauchbaren Mengen (Grammengen) erhältlich ist.

1.3. Darstellung von "Formylmethylenetricyclohepten" **14** *)

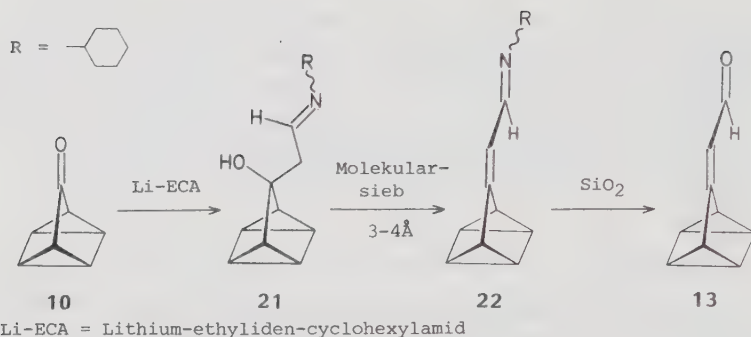
Zum Zeitpunkt der Konzeption der im Schema auf Seite 177 skizzierten Synthese von **1b** war unsicher, ob die Formylgruppe in dem noch unbekannten **13** ausreicht, um die Umlagerung in Richtung **14** zu lenken. Alternativ wurde deshalb auch die Vinylogisierung von **11** in Betracht gezogen.

1.3.1. Darstellung des "Formylmethylenquadricyclans" **13** *)

Formylmethylenquadricyclan **13** ist formal die "vinyloge Carbonylverbindung" des Quadricyclanon **10**¹⁹⁾ und sollte durch dessen "Vinylogisierung" zugänglich sein. Von der Vielzahl literaturbekannter Vinylogisierungsmethoden²⁰⁻²²⁾ von Aldehyden und Ketonen kamen wegen der Säurelabilität des Gerüsts prinzipiell nur wenige in Frage. Ausgewählt wurde die gezielte Aldolkondensation nach *G. Wittig* und *H.-J. Frommelt*²¹⁾, wobei über das Lithiumsalz des Ethylidencyclohexylamins zwei C-Atome in **10** zu **21** eingeführt werden. Das nach der Dehydratisierung anfallende Aldimin **22** sollte nach Untersuchungen von *W. Nagata*²²⁾ schon durch verdünnte Oxalsäurelösung (Zweiphasensystem) oder durch Kieselgel zum vinylogenen Aldehyd **13** hydrolysierbar sein.

Das aus Lithiumdiisopropylamid und Ethylidencyclohexylamin in Ether bei 0 °C dargestellte Lithiumsalz addiert sich bei -70 °C glatt und einheitlich (DC-Kontrolle) an Quadricyclanon und liefert nach hydrolytischer Aufarbeitung eine etherische Lösung des Carbinols **21**, auf dessen Isolierung und vollständige Charakterisierung verzichtet wurde, da es nach Entfernen

*) Zur besseren Vergleichbarkeit und um den hier wesentlichen Charakter der Verbindungen **13**, **14**, **16** und **17** hervorzuheben, werden sie im folgenden als formylsubstituierte Kohlenwasserstoffe bezeichnet (korrekte Nomenklatur s. experimenteller Teil).



des Lösungsmittels als leicht zersetzliches, nicht kristallisierendes Öl anfällt, das schon bei Raumtemperatur langsam in seine Ausgangskomponenten zerfällt. Ein Roh-¹H-NMR-Spektrum (Abb. 29) liefert die strukturelle Information.

Die bei der Dehydratisierung von **21** erwarteten Schwierigkeiten treten in der Tat auch ein. So führt die Originalvorschrift ^{21b)} - Dehydratisierung und hydrolytische Spaltung des Aldimins mit konzentrierter Oxalsäurelösung - bei **21** nicht zum Ziel. Neben geringen Mengen eines komplexen Produktgemisches fällt hauptsächlich Polymermaterial an. Die Dehydratisierung zum Aldimin **22** läßt sich jedoch elegant durch mehrtägiges (ca. 3 d) Rühren bei Raumtemperatur der gut getrockneten etherischen Lösung von **21** mit Molekularsieb (3-4 Å) ²³⁾ erreichen, wobei die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch kontrolliert werden kann. Die Spaltung von **21** in die Ausgangsprodukte ist so kaum störend. Das Aldimin **22** kann weder destillativ noch chromatographisch (Aluminiumoxid, Kieselgel) rein isoliert werden; es ist deshalb nur ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Abb. 30).

Wie schon die Reinigungsversuche erkennen ließen, kann die hydrolytische Spaltung durch Kieselgel erfolgen. Dazu filtriert man die vom Molekularsieb getrennte etherische Lösung von **22** über eine Kieselgelsäule, wobei **13** zusammen mit wenig Quadricyclanon **10** (aus **21** entstanden) eluiert werden kann. Die Reinigung des Aldehyds erfolgt durch Vakuumdestillation, wobei zuerst **10** (Sdp.

30 °C/0.1 mbar) und dann reines **13** (Sdp. 67 °C/0.1 mbar) übergeht (Ausbeute bezogen auf umgesetztes Quadricyclanon 70%).

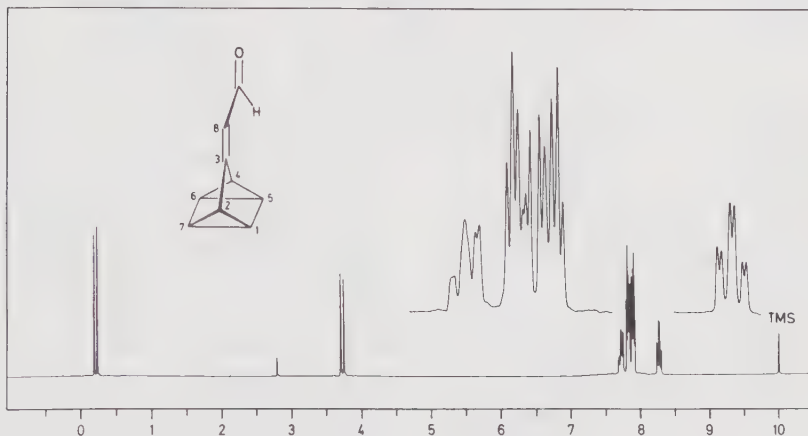


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **13**

$\tau = 0.22$ (d, Formyl-H), 3.72 (d, 8-H), 7.71 (m, 4-H), 7.82 (m, 5-,6-H (1-,7-H)), 7.88 (m, 1-,7-H (5-,6-H)), 8.27 (m, 2-H);

$J_{4,8} = 0.7$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 8.0$ Hz.

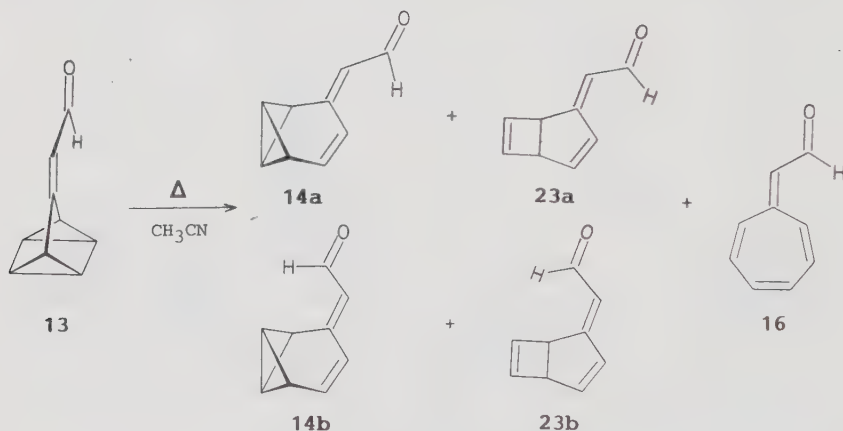
13 ist eine aus Petrolether bei -30 °C in langen Nadeln (Schmp. 52 °C) kristallisierende, an der Luft schnell zersetzte Verbindung. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die Aldehydgruppe durch das Dublett bei $\tau = 0.22$ und den Anisotropieeffekt auf 4-H ($\Delta\tau(2\text{-H},4\text{-H}) = 0.56$ ppm) ausgewiesen.

1.3.2. Thermolyse von Formylmethylenquadricyclan **13**

Wie bei **10** wird die Thermolyse von **13** in Acetonitril durchgeführt, wobei nach ca. 3 h bei 130 °C (Bombenrohr) kein Edukt mehr nachweisbar ist. Neben Polymermaterial (ca. 26%) entstehen die *E/Z* ^{*)}-Tricycloheptene **14a** und **14b** (Verhältnis 1:1; Ausbeute 50%) neben den *E/Z*-Bicyclen **23a** und **23b** (Verhältnis 1:1; Ausbeute ca. 20%) und zusätzlich geringe Mengen (ca. 4%) des Formylheptafulvens **16** ²⁵⁾. Die Trennung gelingt durch Chromatographie an Kie-

**) Bezüglich der Priorität der Substituenten bei *E/Z*-Isomerie vergl. Lit. 24).

selgel (1. Fraktion: **14a,b**; 2. Fraktion: **23a,b**; 3. Fraktion: **16**). Versuche zur Auftrennung der *E/Z*-Isomeren wurden nicht weiter verfolgt.



Im ^1H -NMR-Spektrum des als gelbes, luft- und lichtempfindliches, destillierbares (Sdp. 68-70 °C/0.07 mbar) Öl anfallenden Gemisches von **14a** (*E*) und **14b** (*Z*) kommen die strukturellen Gegebenheiten durch die für Tricyclohepten-Verbindungen ^{*)} typischen Signalgruppen mit charakteristischem Kopplungsmuster klar zum Ausdruck. Trotz der teilweisen Überlagerung einiger Signale kann eine eindeutige Zuordnung zu dem *E*- bzw. *Z*-Isomer besonders auf Grund des Anisotropieeffektes der Aldehydgruppe auf 4-H (in **14a**) bzw. auf 2-H (in **14b**) sowie zusätzlich durch die Kopplung $J_{5,8}$ in **14a** getroffen werden.

Auch für das Gemisch der Bicyclen **23a** (*E*) und **23b** (*Z*) - ein farbloses, ebenfalls luftempfindliches, destillierbares (Sdp. 65 - 68 °C/0.07 mbar) Öl - ist das ^1H -NMR-Spektrum mit ähnlichen Anisotropieeffekten und mit für Bicyclo[3.2.0]heptadiene typischen Signalgruppen ^{19b,26)} ^{**) strukturbeweisend.}

^{*)} Vergl. Lit. 14) und Fußnote ^{**) ,} Seite 178.

^{**) Vergl. auch ^1H -NMR-Daten von **41** aus Teil I.}

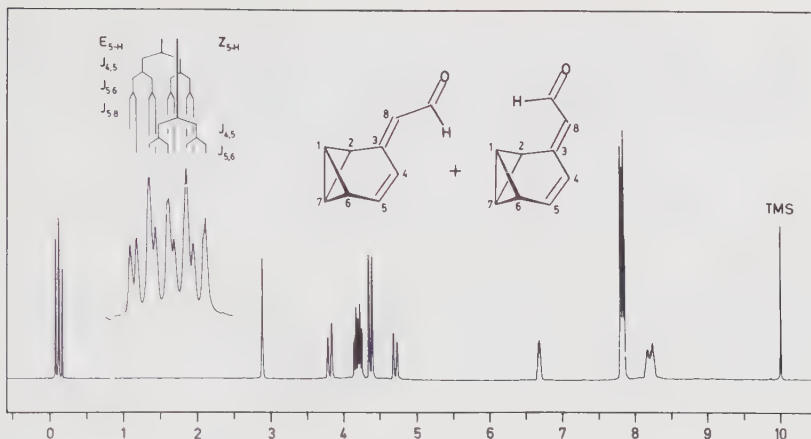


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, C_6D_6) von **14a,b** (E/Z-Gemisch)

T (14a) = 0.09 (d, Formyl-H), 3.80 (st.d, 4-H), 4.18 (ddd, 5-H), 4.35 (st.d, 8-H), 7.79 (m, 2-H), 7.84 (dd, 1-,7-H), 8.23 (m, 6-H);
 $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.2$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 9.5$,
 $J_{4,6} = 1.2$, $J_{4,8} = 1.2$, $J_{5,6} = 4.9$, $J_{5,8} = 1.4$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 8.0$ Hz.

T (14b) = 0.14 (d, Formyl-H), 4.19 (dd, 5-H), 4.35 (d, 8-H), 4.69 (ddd, 4-H),
6.67 (m, 2-H), 7.79 (dd, 1-,7-H), 8.16 (m, 6-H);
 $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.4$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{2,8} = 1.3$,
 $J_{4,5} = 9.8$, $J_{4,6} = 1.4$, $J_{5,6} = 4.9$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 8.0$ Hz.

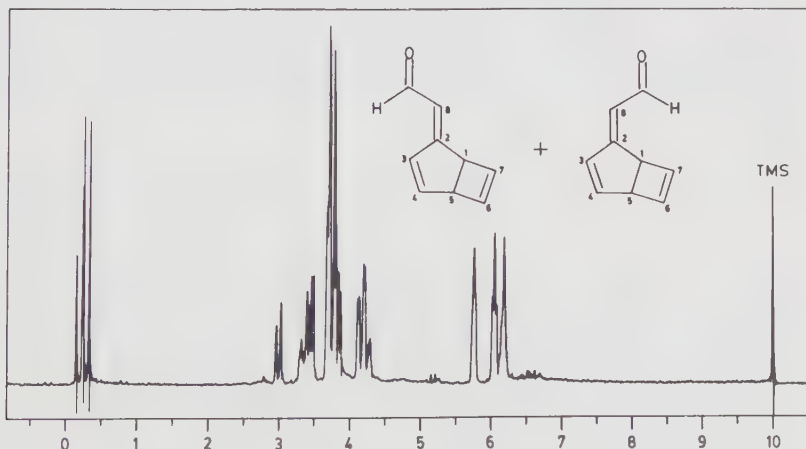


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CCl_4) von **23a,b** (E/Z-Gemisch)

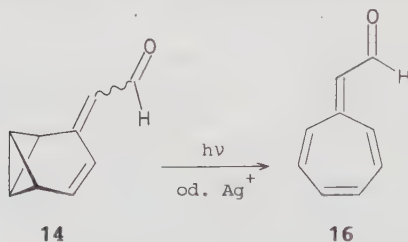
τ (23a) = 0.19 (d, Formyl-H), 2.99 (st.d, 3-H), 3.35 (st.d, 4-H), 3.65-3.8 (m, 5-,6-H), 4.24 (st.d, 8-H), 6.1-6.25 (m, 1-,5-H).

$J_{3,4} = 5.8$, $J_{3,8} = 1.5$, $J_{4,5} = 2.5$, $J_{4,8} = 0.6$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 7.5$ Hz.

τ (23b) = 0.28 (d, Formyl-H), 3.44 (dd, 4-H), 3.65-3.8 (m, 5-,6-H), 3.82 (dd, 3-H), 4.16 (dd, 8-H), 5.75 (m, 1-H), 6.05 (m, 5-H).

$J_{1,8} = 2.2$, $J_{3,4} = 5.2$, $J_{3,5} = 2.2$, $J_{4,5} = 2.5$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 7.5$ Hz.

16 ist ein bis -70 °C nicht kristallisierendes rotes Öl ²⁵⁾. Es entsteht bei direkter (Acetonitril) oder sensibilisierter (Aceton) Belichtung eines Gemisches von **14a,b** bei -40 °C mit pyrexgefiltertem Licht ($\lambda > 280$ nm) ebenso einheitlich (Ausbeute ca. 93%), wie bei der Silberionen-Katalyse von **14a,b** bei 0 °C in Ether (Ausbeute nach Filtration über Aluminiumoxid bas. ca. 90%).



¹H-NMR-spektroskopisch wurden bei vier Temperaturen zwischen 120 und 150 °C an Hand der Abnahme der Signale von **13** die Halbwertszeiten der Thermolyse gemessen und für die dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorchenden Daten folgende kinetische Größen ermittelt:

$$E_a = 110.1 \pm 2.1 \text{ kJ/mol} \quad \lg A \approx 10.9$$

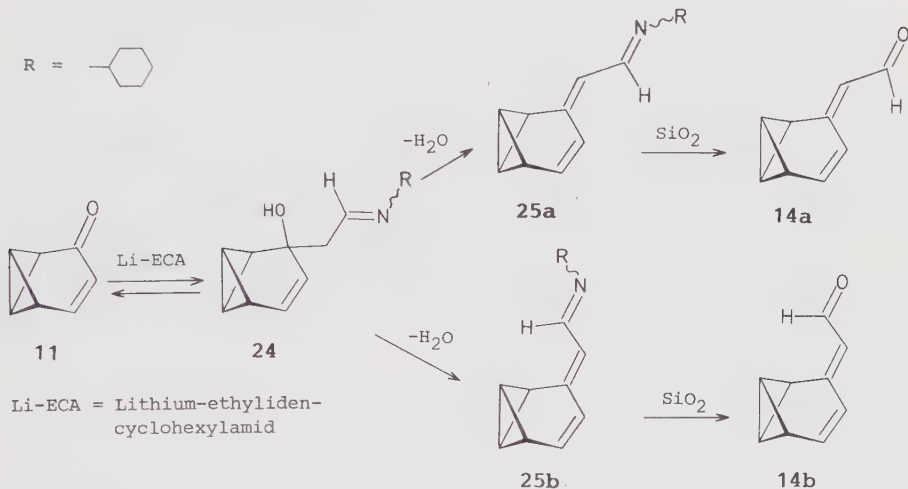
$$\Delta H^\ddagger = 106.3 \pm 2.5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S^\ddagger = -47.7 \pm 10.0 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$$

13 ist deutlich labiler als **10**, jedoch mit $t_{1/2}$ (130 °C) = 27 min sehr viel stabiler als das Dicyanmethylenquadricyclan. Die Bildung des Heptafulvenderivats kann ohne eingehende Untersuchungen besonders des thermischen Verhaltens von **14a,b** und **23a,b** nicht erklärt werden *).

*) Fußnote siehe nächste Seite.

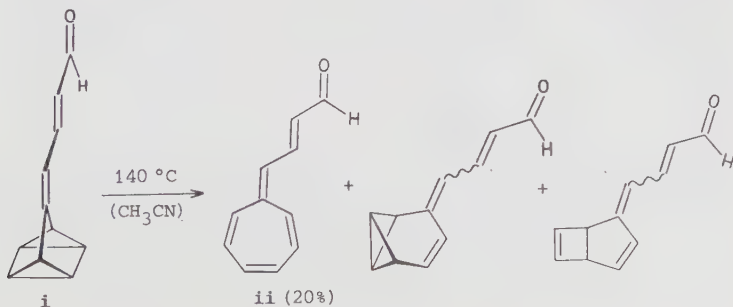
1.3.3. Vinylogisierung von Tricycloheptenon **11**

Die Überführung von **10** in **14a,b** wurde alternativ und in umgekehrter Reihenfolge der beiden Reaktionsschritte - zuerst Thermolyse zu **11**, dann Vinylogisierung - vorgenommen.



In der Tat setzt sich **11** glatt mit dem Lithiumsalz des Ethyliden-cyclohexylamins zum Aldol **24** um ²¹⁾, das über Molekularsieb zu den *E/Z*-Aldiminen **25a,b** dehydratisiert. Daneben ist in erheblichem Maße die Spaltung in die Ausgangsprodukte zu beobachten (30-40%). Die Hydrolyse an Kieselgel liefert das Aldehydgemisch

*) Bei der Thermolyse von **i** ist mit ca. 20% Ausbeute das Heptafulvenderivat **ii** Hauptprodukt ²⁷⁾.



14a,b (Verhältnis 1:1), das chromatographisch vom regenerierten **11** abgetrennt werden kann. Die Ausbeute bezogen auf umgesetztes **11** beträgt ca. 70%.

Der Weg über die Thermolyse von **13** ist jedoch wegen des geringeren präparativen Aufwandes der bessere.

1.4. Darstellung der Fulvene **15** und Isomerisierung zum vinylgen Sesquifulvalen

Die Umsetzung des Aldehydgemisches **14a,b** unter konventionellen Kondensationsbedingungen ²⁸⁾ - **14a,b** wird wegen seiner Basenlabilität sehr langsam zu einer Lösung eines dreifachen Überschusses an Cyclopentadien in methanolischer Kaliumhydroxidlösung (5 proz.) bei 0 °C zugetropft - liefert nach Hydrolyse und Pentanextraktion ein chromatographisch isolierbares, nicht trennbares Gemisch (Ausbeute ca. 80%) der Fulvene **15a** (*E*) und **15b** (*Z*), die aus Pentan bei -70 °C als orangefarbene luftempfindliche Kristalle (Schmp. 50-60 °C) gewonnen werden.

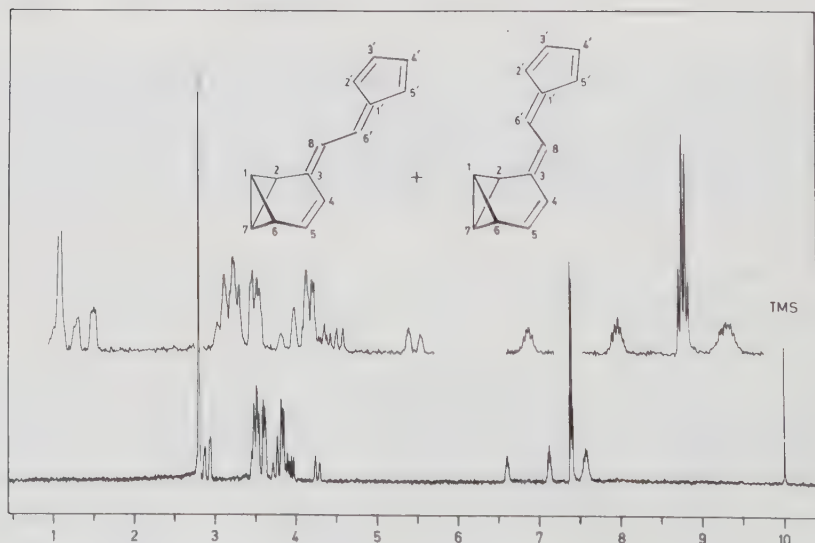
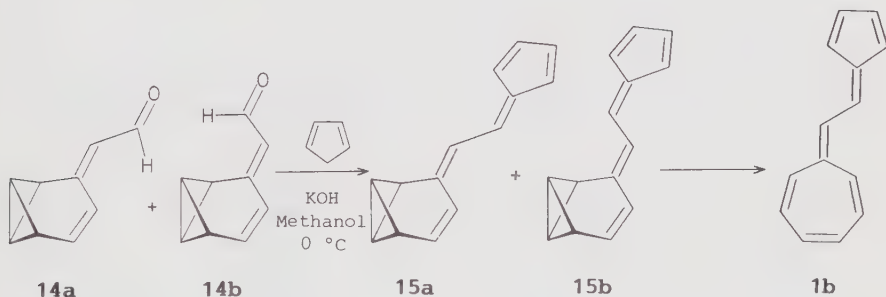


Abb. 5. ¹H-NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl₃) von **15a,b** (*E/Z*-Gemisch)

T (15a) = 2.87 (st.d, 6"-H), 3.4-3.6 (m, 2'-,3'-, 4'-,5'-H, 8-H), 3.71 (st.d, 4-H), 3.83 (ddd, 5-H), 7.11 (m, 2-H), 7.37 (dd, 1-,7-H), 7.5-7.6 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.4$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.4$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{4,8} = 1.0$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{5,8} = 1.5$, $J_{8,6} = 12.5$ Hz.

T (15b) = 2.87 (st.d, 6"-H), 3.4-3.6 (m, 2'-,3'-,4'-,5'-H, 8-H), 3.90 (dd, 5-H), 4.24 (ddd, 4-H), 6.58 (m, 2-H), 7.39 (dd, 1-,7-H), 7.5-7.6 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.4$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.4$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{2,8} = 1.0$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{8,6} = 12.5$ Hz.

Das Elektronenspektrum (des *E/Z*-Gemisches) hat einen für Fulvene typischen Kurvenzug ¹³⁾ mit Maxima bei 370 nm und 355 nm, was gegenüber **12** eine bathochrome Verschiebung um 30-33 nm bedeutet. Dem komplizierten ¹H-NMR-Spektrum des Gemisches lassen sich trotz Überlagerung einiger Signale die für die Strukturbestätigung entscheidenden Daten entnehmen.



Bei direkter Belichtung einer ca. $5 \cdot 10^{-3}$ M Pentanlösung (-40°C , Hanau Q 81, Pyrexfilter) von **15a,b** tritt nach kurzer Belichtungs-dauer (UV-Kontrolle) ein längerwellig absorbierendes Photopro-
dukt auf, das die Reaktion bis zum völligen Verschwinden des Aus-
gangsprodukts zunehmend langsamer werden läßt. Nach vorsichtigem
Einengen (Temp. 25°C) wird die Lösung über bas. Aluminiumoxid fil-
triert, wobei mit Pentan einzig das vinyloge Sesquifulvalen **1b**
(ca. 55% Ausbeute) eluiert und von Polymermaterial abgetrennt
werden kann. Es kristallisiert aus Pentan bei -78°C in Form
dünner, tief braun-violetter, glänzender Plättchen.

Die Ausbeute kann durch Verwendung eines UVW-55-Filters (Wertheim, Durchlässigkeit von ca. 310-380 nm) bei vollständigem Umsatz auf ca. 68% gesteigert werden. Bricht man die Photoreaktion (UVW 55-Filter) nach 50% Umsatz ab und trennt **15a,b** und **1b** chromatographisch, steigt die Ausbeute auf 85%.

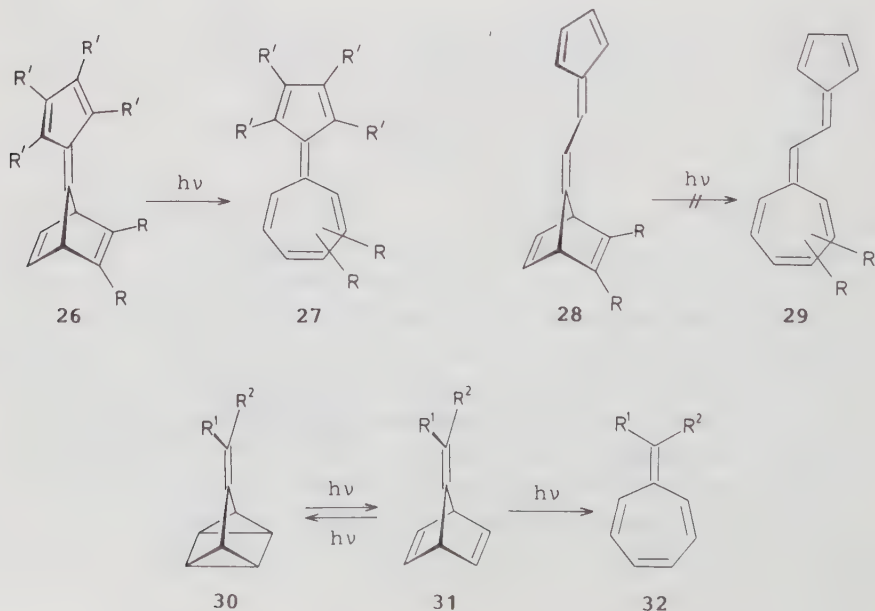
Präparativ vorteilhafter ist die durch Silberionen katalysierte Isomerisierung. In wasserfreiem Ether ist die Umlagerung bei Anwesenheit von 3-5 mol-% Silbertetrafluoroborat bei 0 °C innerhalb weniger Stunden vollständig; **1b** läßt sich nach chromatographischer Reinigung in Ausbeuten von 85-90% isolieren.

1.5. Weitere Syntheseveruche

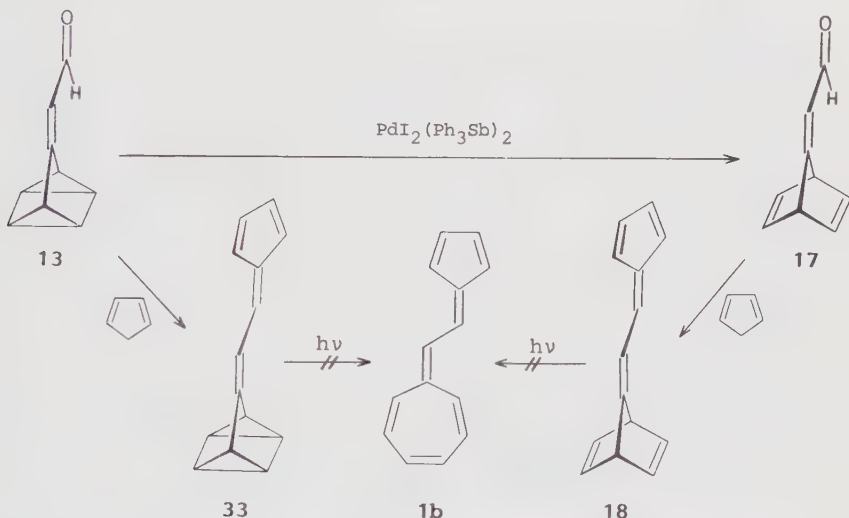
In Kenntnis der Eigenschaften von **1b** konnten weitere oder bisher gescheiterte Syntheseveruche überprüft werden.

1.5.1. Photolyse der Fulvene **18** und **33**

Nach H. Sauter ²⁹⁾, V. Blumenstock ³⁰⁾ und B. Gallenkamp ³¹⁾ sowie nach eigenen Befunden ³²⁾ ist der Zugang zu Sesquifulvalenen **27** durch Photoisomerisierung von Cyclopentadienylidennorborna-



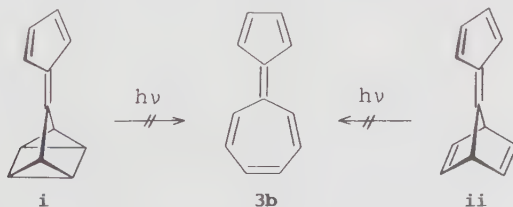
dienen **26** auf spezifisch substituierte Derivate beschränkt ^{*)} und nicht auf die vinylogenen Systeme (**28**→**29**) übertragbar. Nach der in Teil I diskutierten Bildung von Heptafulvenen **32** bei der Belichtung von in 8-Position elektronendonorsubstituierten Methylenbornadienen **31** und Methylenquadricyclanen **30** wurden Versuche mit dem Fulvenylmethylenbornadien **18** und -quadricyclan **33** aufgenommen.



Die Synthese von **18** und **33** nach der Reaktionssequenz **13**→**17**→ (bzw. **13**→**33**)→**18** sollte problemlos sein.

13 läßt sich mit 5 mol-% des Übergangsmetallkomplexes $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ ³³⁾ in hoher Ausbeute (84%) in den Aldehyd **17**

^{*)} Die direkte (Ether, Pyrexfilter) oder sensibilisierte (Aceton) Belichtung von **i** und auch **ii** liefert ausschließlich Polymermaterial **32**).



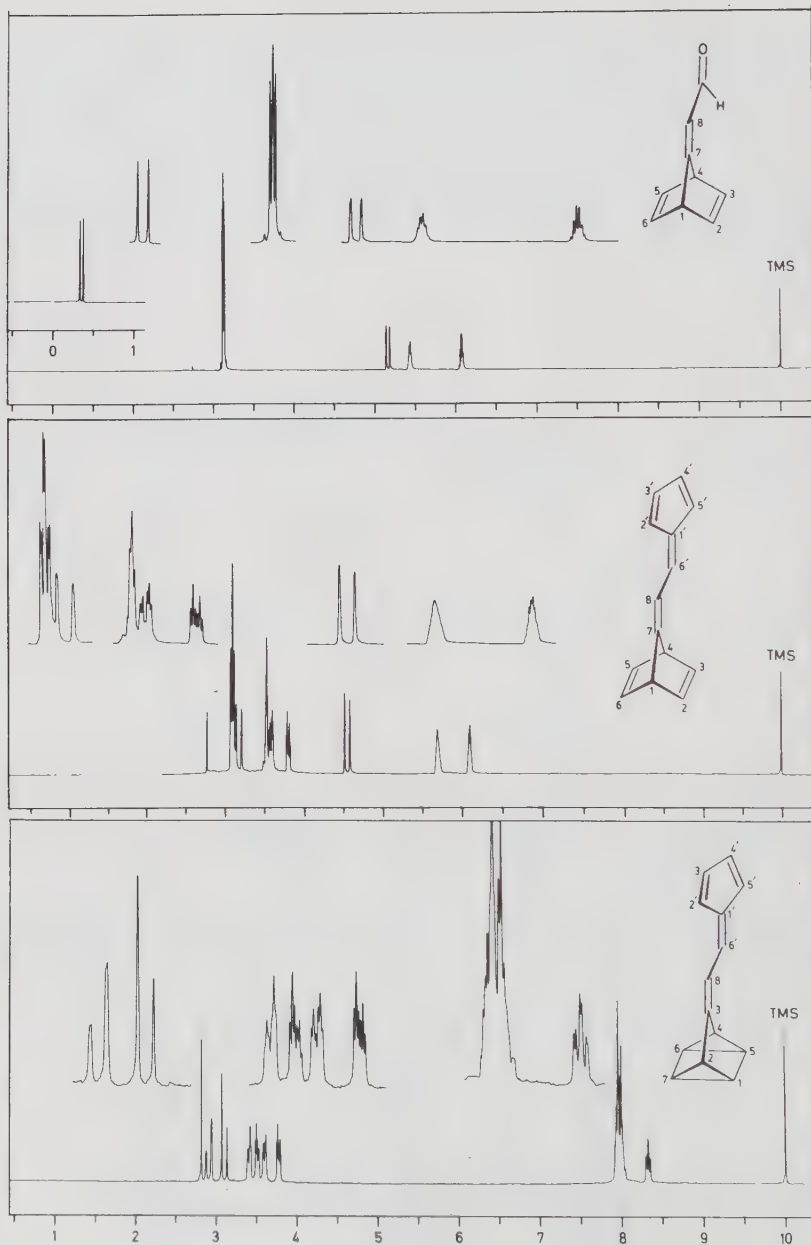


Abb. 6, 7 und 8. ^1H -NMR-Spektren von 17, 18 und 33

Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **17**

τ = 0.36 (d, Formyl-H), 3.13 (m, 2-,6-H, 3-,5-H), 5.17 (d, 8-H), 5.44 (m, 4-H), 6.08 (m, 1-H);
 $J_{4,8}$ = 0.7, $J_{8, \text{Formyl-H}}$ = 8.0 Hz.

Abb. 7. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **18**

τ = 3.05-3.1 (m, 2-,6-H, 3-,5-H), 3.17 (st.d, 6'-H), 3.52 (m, 2'-H, 3'-H), 3.58 (st.d, 4'-H), 3.80 (ddd, 5'-H), 4.54 (d, 8-H), 5.70 (m, 4-H), 6.09 (m, 1-H);
 $J_{8,6'}$ = 11.9 Hz.

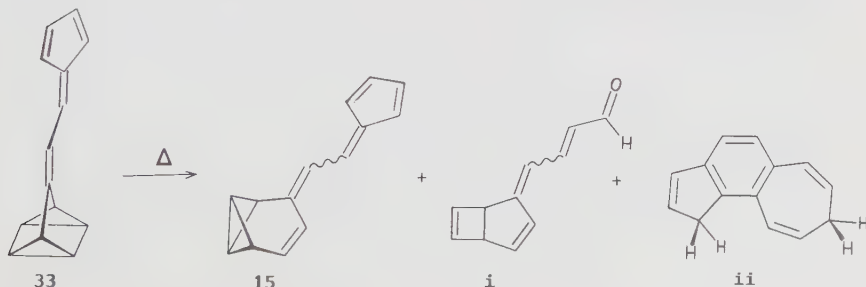
Abb. 8. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **33**

τ = 2.85 (st.d, 8-H), 3.05 (d, 6'-H), 3.36 (st.d, 3'-H), 3.46 (ddd, 2'-H), 3.55 (st.d, 4'-H), 3.73 (ddd, 5'-H), 7.9-8.05 (m, 1-,5-,6-,7-H, 2-H), 8.31 (m, 4-H);
 $J_{8,6'}$ = 12.0 Hz.

(Schmp. 67 °C) überführen (8 h, 40 °C in Benzol). **17** kondensiert mit Cyclopentadien bei 0 °C (Kaliumhydroxid/Methanol; 1 h) in einer Ausbeute von ca. 80% zum Fulven **18** (Schmp. 64 °C). Unter denselben Bedingungen ergibt **13** das Fulven **33** in 67% Ausbeute, welches wiederum mit $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2^{33)}$ zu **18** isomerisiert. **18** (Schmp. 64 °C (Zers.)) und **33** (Schmp. 110 °C (Zers.)) sind luftempfindliche und bei Raumtemperatur polymerisationsfreudige, gelbe Verbindungen; ihre ^1H -NMR-Spektren konnten weitgehend analysiert werden und weisen die von den Fulvenen ^{13,34)} und **17** bzw. **13** her bekannten Details auf.

Enttäuschend verlaufen die Photolyseversuche. Weder bei direkter noch bei sensibilisierter oder monochromatischer Anregung von **18** oder **33** *) findet man monomolekulare Photolyseprodukte. Ob aller-

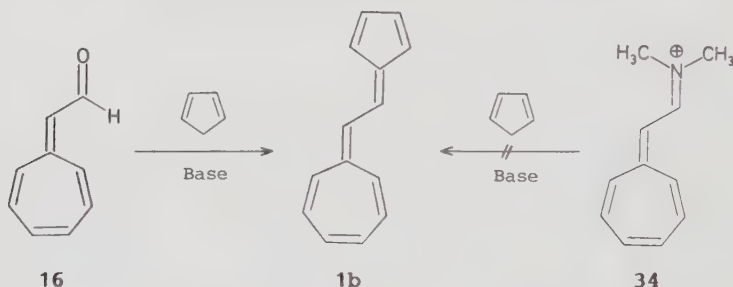
*) Die Thermolyse von **33** ($t_{1/2}$ (130 °C) = 13 min in Acetonitril) führt wenig einheitlich (Polymeranteil ca. 80%) zu **15a,b**, **i** (E/Z-Gemisch) und **ii**. Letzteres belegt die intermediäre Bildung von **1b** (vergl. Kapitel 2.2).



dings bimolekulare Zersetzungsreaktionen der angeregten Ausgangsprodukte oder die später noch diskutierte Photolabilität des möglicherweise entstandenen **1b** oder eines anderen Photolyseprodukts die Ursache für die Uneinheitlichkeit der Reaktion sind, bleibt offen.

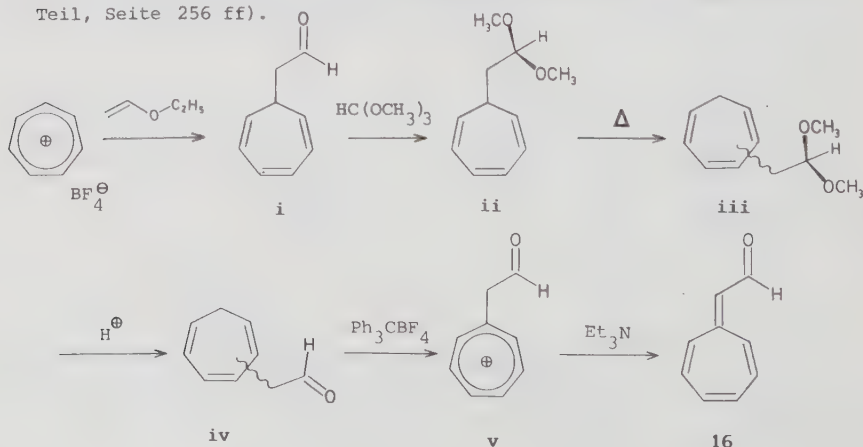
1.5.2. Kondensation von **16** mit Cyclopentadien

Wie schon erwähnt (Kapitel 1.1), konnten *Y. Kitahara*¹⁰⁾ und *M. Römer* im Arbeitskreis von *K. Hafner*^{11,12)} bei der Umsetzung von **16** oder aktivierten Derivaten wie z.B. **34** mit Cyclopentadien unter verschiedensten Bedingungen kein **1b** isolieren.



Da **16** über **14a,b** oder nach *Y. Kitahara*²⁵⁾ aus Tropyliummethanal leicht zugänglich ist *), wurden diese Ergebnisse überprüft.

*) Die sechsstufige Synthese^{25,35)} liefert **16** in einer Gesamtausbeute von 12-14% (bezogen auf Tropiliden). (Synthesevorschrift s. experimenteller Teil, Seite 256 ff).



Tropft man zu einer bei 0 °C gerührten Lösung von Cyclopentadien (zehnfacher Überschuß bezogen auf **16**) in 5 proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung (Überschuß bezogen auf Cyclopentadien) sehr langsam eine Lösung von **16** in Methanol, so verfärbt sich die anfangs rote Lösung allmählich nach tiefbraungelb. Dünnschichtchromatographisch (Pentan) ist die Bildung von **1b** nachweisbar. Nach Beendigung der Aldehydzugabe und Verschwinden des Edukts (DC-Kontrolle, nach ca. einer weiteren Stunde) hydrolysiert man mit Eiswasser und extrahiert bei 0 °C mit Pentan. Bei der Chromatographie an Aluminiumoxid bas. eluiert man mit Pentan nach dimerem Cyclopentadien in der folgenden gelben Zone **1b**. Diese relativ einfache Synthese bringt allerdings reproduzierbare Ausbeuten von nur 8-10% bezogen auf **16**.

Die Reaktionsbedingungen für die Bildung von **1b** aus **16** sind offensichtlich sehr kritisch; bei Versuchen mit Cyclopentadien/Natriumethanolat oder Natriumcyclopentadienid ist **1b** in keiner Phase der Reaktion zu beobachten.

1.6. Eigenschaften und Struktur des vinylogen Sesquifulvalens

Das vinyloge Sesquifulvalen **1b** ist wie andere fulvenoide Kohlenwasserstoffe thermisch labil und gegen Sauerstoff empfindlich. Die violetten Kristalle zersetzen sich an der Luft bei Raumtemperatur innerhalb 1-2 h, bei langsamem (ca. 10 min) Aufheizen auf ca. 100 °C schnell, aber auch unter Schutzgas und Licht- und Luftausschluß bei Temperaturen von -40 °C innerhalb von ca. 6 Monaten unter weitgehender Polymerisation zu einem gelblich braunen, unlöslichen Material. Rasch (innerhalb von 5-10 s) auf 130 °C erhitzt, zeigt **1b** klares Schmelzverhalten; die beim Abkühlen aufgehellte Schmelze besteht neben **1b** und polymerem Material hauptsächlich aus 1,8-Dihydrocyclohept[glinden (vergl. Kapitel 2.2). In verdünnten Lösungen treten die bimolekularen Zersetzungsreaktionen zurück; eine ca. 10^{-2} M sauerstoff- und säurefreie Pentanlösung ist bei -40 °C nach einem Jahr unverändert. Bei 25 °C verliert die Lösung langsam ($t_{1/2}$ (25 °C) ca. 100 h) ihre Farbe.

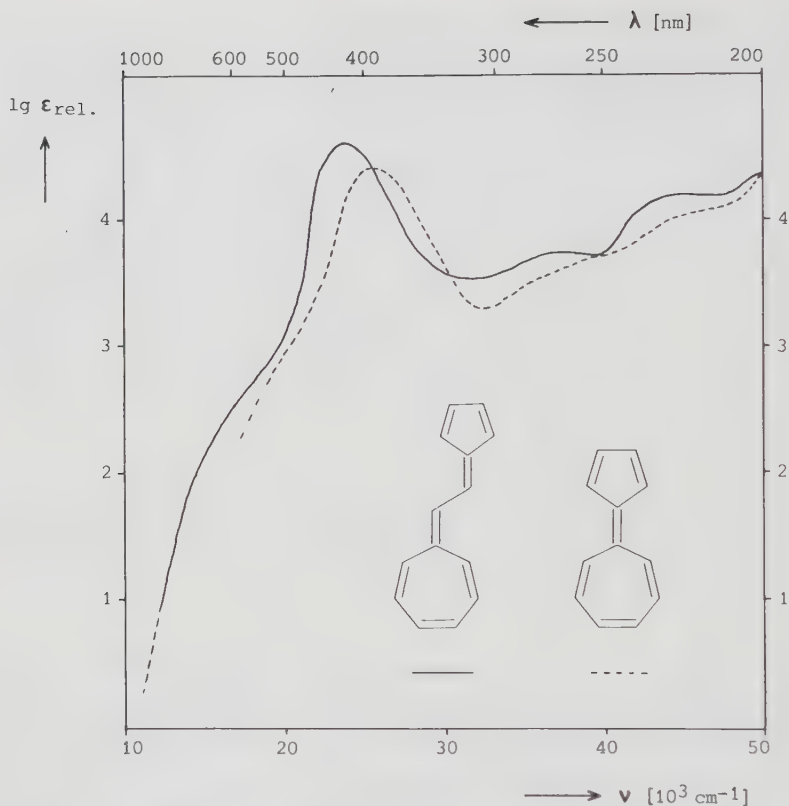
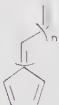
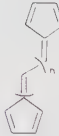
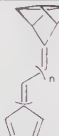
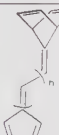
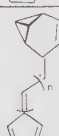
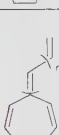
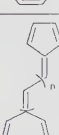
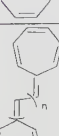


Abb. 9. Elektronenspektren vom vinylogenen Sesquifulvalen **1b** und vom Sesquifulvalen **3b** ^{6e)} in *iso*-Octan

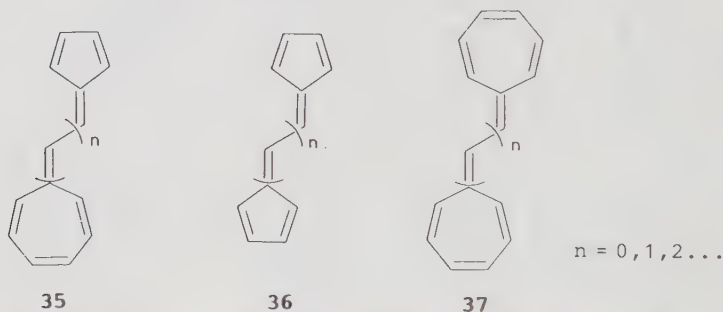
Im Elektronenspektrum (in Pentan) wird der fulvenoide Charakter durch das strukturierte Hauptmaximum (Maxima bei 424 nm ($\epsilon=41000$) und 414 nm ($\epsilon=41000$) mit Schultern bei 450 nm ($\epsilon=21000$) und 390 nm ($\epsilon=26500$)) sowie durch die größtenteils durch das Hauptmaximum überdeckte, bis 800 nm reichende längstwellige, intensitätsarme Absorption ($\epsilon_{500}=1050$; $\epsilon_{600}=300$) evident. In polarem Medium verliert das Hauptmaximum seine Feinstruktur und wird dabei bathochrom verschoben (λ_{max} (Ethanol) = 427 nm; λ_{max} (Acetonitril) = 430 nm).

Tab. 1. Vergleich der Elektronenspektren verschiedener Fulven- und Fulvalen-Vinylogen (alle Werte in [nm])

	n = 0	n = 1	n = 2	$\lambda_{n1} - \lambda_{n0}$	$\lambda_{n2} \lambda_{n1}$
	<u>242</u> ^a Lit. 37)	<u>286</u> ^a Lit. 38)		44	
	<u>314</u> ^b <u>300</u> 290 Lit. 39)	<u>357</u> ^b <u>339</u> 324 Lit. 2)	(cis) 383 ^c 363 Lit. 27)	43	(44)
	<u>286</u> ^d <u>277</u> Lit. 32)	<u>334</u> ^b <u>322</u>	(trans) <u>371</u> ^c Lit. 27)	45	49
	<u>289</u> ^d <u>279</u> 271 Lit. 32)	<u>324</u> ^b <u>314</u>	<u>365</u> ^c (trans) Lit. 27)	45	41
	<u>336</u> ^d <u>325</u>	<u>370</u> ^b <u>355</u>		30 - 33	
	<u>279</u> ^f <u>244</u> Lit. 7, 40)	<u>326</u> ^g Lit. 41)		47	
	<u>412</u> ^b <u>393</u> <u>380</u> Lit. 6, 7)	<u>450</u> <u>424</u> <u>414</u>	(trans) <u>458</u> ^c 429 Lit. 27)	31 - 34	34
	<u>362</u> ^a <u>234</u> Lit. 42)	<u>438</u> ^e <u>412</u> <u>242</u> Lit. 4)	<u>448</u> ^c <u>424</u> <u>397</u> (cis) Lit. 27)	(50)	

^a Ethanol; ^b Pentan; ^c Acetonitril; ^d *i*-Octan; ^e Cyclohexan; ^f *n*-Hexan; ^g Ether

Von einigem theoretischen Interesse ist das Elektronenspektrum von **1b** im Vergleich mit dem des Sesquifulvalens. Nach kürzlich durchgeführten Rechnungen von *J. Michl*³⁵⁾ (SCF-Technik, PPP-Verfahren mit Variationen der Bindungslängen und Resonanzintegrale) wird für die Reihe der Sesquifulvalen-Vinylogen **35** eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbanden und auch eine - stärker ausgeprägte - bathochrome Verschiebung der intensivsten Hauptmaxima bei Kettenverlängerung



Tab. 2. Berechnete und experimentelle Elektronenspektren der Sesquifulvalen-Vinylogen **35**

	$\lambda(f)$ [nm] berechnet ³⁶⁾	$\lambda(\epsilon)$ [nm] experimentell
35 $n = 0$ (3b)	460 (0.0046) 450 (0.0365) 400 (1.0776)	Schulter? ($\epsilon_{500} = 920$) Schulter? ($\epsilon_{450} = 2500$) 393 (25900) Lit. ^{6,7)}
35 $n = 1$ (1b)	477 (0.0270) 454 (0.8580) 451 (0.5981) 287 (0.1099)	Schulter? ($\epsilon_{500} = 1050$) 424 (41000) 414 (41000)
35 $n = 2$	498 (1.5377) ^a 487 (0.0809) 452 (0.0168) 326 (0.2669)	458 (51000) ^b 429 (40000) Lit. ²⁷⁾

^a *cis*-**35**; ^b *trans*-**35**

gefordert. Die theoretischen Ergebnisse der ersten drei Glieder dieser Reihe sind mit den experimentellen Werten von **1b** und **3b** in Tabelle 2 wiedergegeben. Beim Sesquifulvalen **3b** besteht auch quantitativ eine gute Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Berechnungen. Bei **1b** ist zwar eine bathochrome Verschiebung der intensivsten Hauptmaxima gegeben, jedoch in beachtlich geringerem Ausmaß (30-33 nm) als die Rechnungen sowie der Vergleich mit den in Tabelle 1 aufgeführten Systemen (die bathochrome Verschiebung einander entsprechender Übergänge bei Vinylogisierung oder Zweitvinylogisierung beträgt 43-47 nm) erwarten lassen. Über die Verschiebung der längstwelligen, intensitätsarmen Absorptionsbanden ist eine Aussage bislang nicht möglich, da sie bei **1b** durch die Ausläufer der Hauptmaxima zumindest zum Teil überdeckt werden.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die experimentellen Werte der Pentafulven- und Heptafulven-Vinylogen **36** und **37** (vergl. Tabelle 1) hier auch quantitativ mit den ebenfalls von *J. Michl* durchgeführten, z.T. im Einklang mit früheren Arbeiten ⁴³⁾ stehenden Rechnungen, die bei Kettenverlängerung in beiden Fällen eine bathochrome Verschiebung der intensiven Hauptmaxima fordern, gut übereinstimmen. Auch hier sind Aussagen über die längstwelligen Absorptionsbanden - die Rechnungen sagen für diese eine hypsochrome Verschiebung voraus - unsicher.

IR-spektroskopisch werden im Bereich $1520-1585\text{ cm}^{-1}$ (C=C-Streckschwingung) stärkere Banden registriert.

Im ^1H -NMR-Spektrum (in C_6D_6) erkennt man zwischen $\tau = 3.2$ und $\tau = 3.75$ die Signale der Protonen des Pentafulven-Teils von **1b**, die besonders im Hinblick auf die hohe Lage des Signals von $5'\text{-H}$ (hier ist wie in **1a** ²⁾ und auch **38** ³⁸⁾ $2'\text{-H}$ gegenüber **39** ^{34,37,44)} ($\tau = 3.78$) durch Anisotropieeffekte paramagnetisch verschoben) eine starke Ähnlichkeit mit den Signalen im Spektrum des vinylogenen Pentafulvalens **1a** aufweisen. $6'\text{-H}$ ist gegenüber den exocyclischen Protonen in **1a** ($\tau = 2.72$) weniger stark anisotrop verschoben (vergl. 6-H in **39**: $\tau = 4.15$) und tritt - durch 8-H mit $J = 13.0\text{ Hz}$ zum Dublett aufgespalten - bei $\tau = 3.23$ auf.

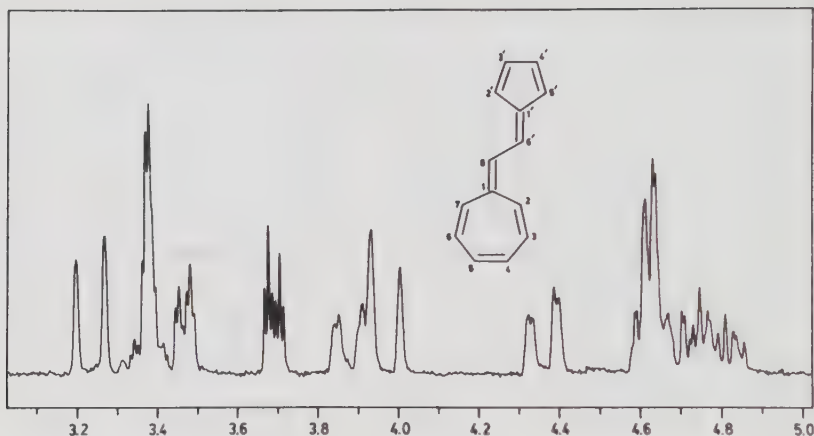
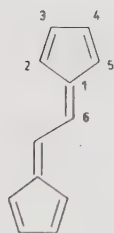
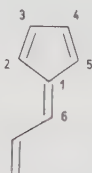


Abb. 10. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, C_6D_6) von **1b**

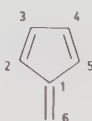
$\tau = 3.23$ (d, 6'-H), 3.36 (m, 2'-H (3'-H)), 3.40 (m, 3'-H (2'-H)), 3.47 (m, 4'-H), 3.69 (m, 5'-H), 3.89 (st.d, 2-H), 3.97 (d, 8-H), 4.36 (st.d, 7-H), 4.57-4.70 (m, 4-H, 5-H), 4.70-4.88 (m, 3-H, 6-H);
 $J_{2,3} = 11.4$, $J_{6,7} = 11.4$, $J_{8,6'} = 12.8$, $J_{2',3'} = 4.9$, $J_{2',4'} = 1.8$, $J_{3',4'} = 1.8$, $J_{3',5'} = 1.8$, $J_{4',5'} = 4.9$ Hz.



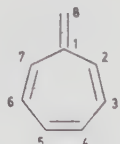
1a



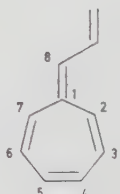
38



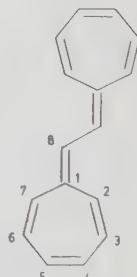
39



40



41



1c

Zwischen $\tau = 3.8$ und $\tau = 4.5$ findet man die Absorptionen der Protonen des Heptafulventails von **1b**. Eine auffallende Ähnlichkeit ist beim Vergleich der chemischen Verschiebung und Multiplizität der Signale der Ringprotonen mit den von **40** ^{7,40)}, **41** ⁴¹⁾ und **1c** ⁴⁾ festzustellen, nur das Signal von 2-H (gegenüber 7-H um 0.56 ppm tieffeldverschoben) wird durch die räumliche Nähe der C-1' = C-6'-Doppelbindung stärker paramagnetisch verschoben, als 2-H z.B. in **1c** ($\Delta\tau = 0.25$ ppm). Das exocyclische Proton 8-H ist

mit $\tau = 3.98$ gegenüber 8-H in **1c** ($\tau = 4.61$) ebenfalls effektiver entschirmt. Diese ausgeprägten, nur geringfügig vom Lösungsmittel abhängigen Anisotropieeffekte machen die sterisch plausible, nicht unbedingt völlig planare *s-trans*-Vorzugskonformation deutlich. Bis -70°C ist das ^1H -NMR-Spektrum temperaturunabhängig.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist vierzehn separierte Signale auf, deren Zuordnung jedoch ohne die - projizierten - selektiven Entkoppelungsexperimente im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum nicht möglich ist.

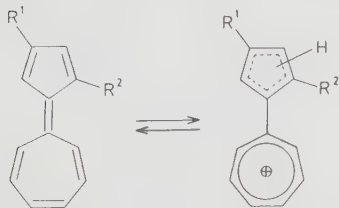
Das Massenspektrum zeigt das typische Fragmentierungsmuster von cyclisch vollkonjugierten Systemen. Es stimmt bis auf Intensitätsunterschiede mit demjenigen des Stilbens⁴⁵⁾ überein und bestätigt zudem die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$.

Im Rahmen einer PE-Studie der Fulvalen-Vinylogen (**35**, **36** und **37**) wurde **1b** vermessen, die Auswertung ist noch nicht abgeschlossen.

1b wird von starken Säuren protoniert. Die in überschüssiger Trifluoressigsäure entstehende, intensiv violette Spezies ist bei Raumtemperatur auch in hoher Verdünnung sehr instabil, weist aber durch ihr UV-Maximum bei 530 nm^{*)} in Analogie zu anderen konjugierten Säuren von Sesquifulvalenen^{1,6,16a,46)} auf eine Protonierung im Fünfring^{13,47)} unter Bildung von **42** (und/oder **43**) hin.

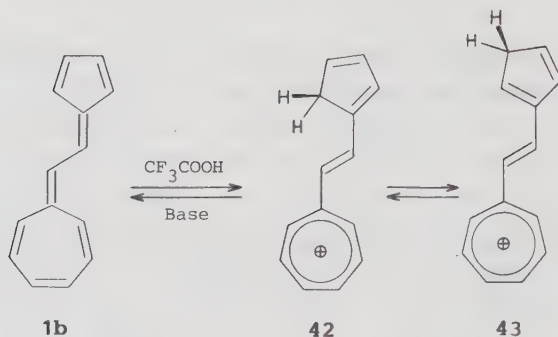
42 (**43**) ist in verdünnter Pentan- oder Chloroformlösung bei -70°C längere Zeit stabil, die Registrierung eines ^1H -NMR-Spektrums scheitert jedoch auch bei Verwendung der FT-Technik an der Zersetzlichkeit ausreichend konzentrierter Lösungen. Mit Triethylamin wird **1b** wieder freigesetzt.

*) Die bathochrome Verschiebung des Hauptmaximums bei der Protonierung von **1b** ($\Delta\lambda = 106\text{ nm}$) ist im selben Ausmaß auch beim Übergang **i** $\rightarrow$ **ii** zu beobachten¹⁾:



R^1	R^2	i	ii	$\Delta\lambda_{\text{max}}$
H	H	394	495	101
<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	396	500	104
<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	380	496	116
<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ Ph	387	504	117

Alle Werte in [nm].



1.7. Anmerkungen zur Synthese des vinylogen Sesquifulvalens

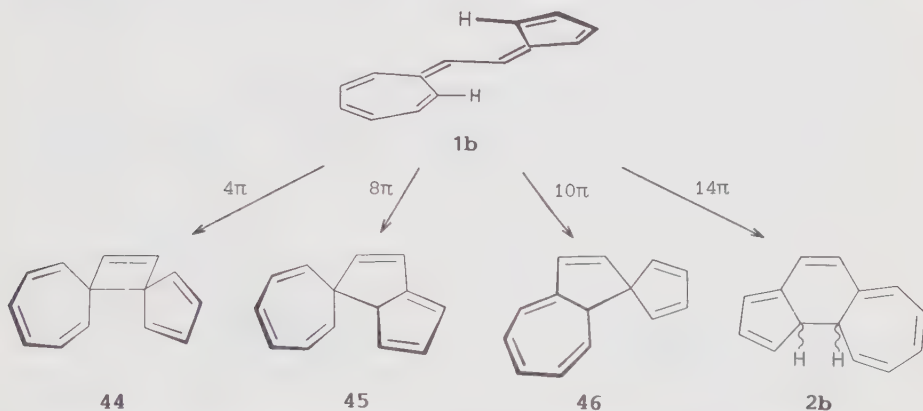
Das erste Synthesziel, die Darstellung der vinylogenen Aldehyde **14a,b** (*E/Z*-Isomerengemisch) konnte auf zwei Wegen erreicht werden: zum einen entstehen sie als Hauptprodukte bei der Tetracycloheptan-Tricyclohepten-Umlagerung des durch Vinylogisieren von Quadricyclanon **10** leicht zugänglichen **13**, zum anderen bei der direkten Vinylogisierung von **11** in Gesamtausbeuten von ca. 30% bzw. ca. 25%. Die *Thiele*-Kondensation der Aldehyde **14a,b** verläuft problemlos zu den Fulvenen **15a,b** (*E/Z*-Gemisch), welche photochemisch, einheitlicher und präparativ weniger aufwendig vorzugsweise mit Silbertetrafluoroborat, zum vinylogenen Sesquifulvalen **1b** geöffnet werden können. Ausgehend vom Quadricyclanon **10** war damit das präparative Ziel in einer Ausbeute von 20-22% (bzw. ca. 5% bezogen auf Norbornadien) erreicht. Der Vorteil dieser Synthese wird dadurch unterstrichen, daß die analoge Kondensation von Formylheptafulven **16** mit Cyclopentadien nur wenig (ca. 8-10% bezogen auf **16**; $\hat{=}$ ca. 3% bezogen auf **10**; $\hat{=}$ ca. 1.5% bezogen auf Tropylen) **1b** liefert und daß die über **17** und **13** hergestellten Fulvene **18** und **33** photochemisch nicht zu **1b** umgelagert werden können. **1b** zeigt typisches Polyenverhalten und läßt sich mit Trifluoressigsäure protonieren. In kristallinem Zustand *) dominieren bimolekulare Zersetzungsreaktionen. Das Isomerisierungsverhalten in Lösung sowie die Reaktivität gegenüber Dienophilen sind Gegenstand der folgenden Abschnitte.

*) Im kristallinen Zustand dürfte eine bei **iii** (s. Seite 176) durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesene ⁹⁾ *s-trans*-Konformation fixiert sein.

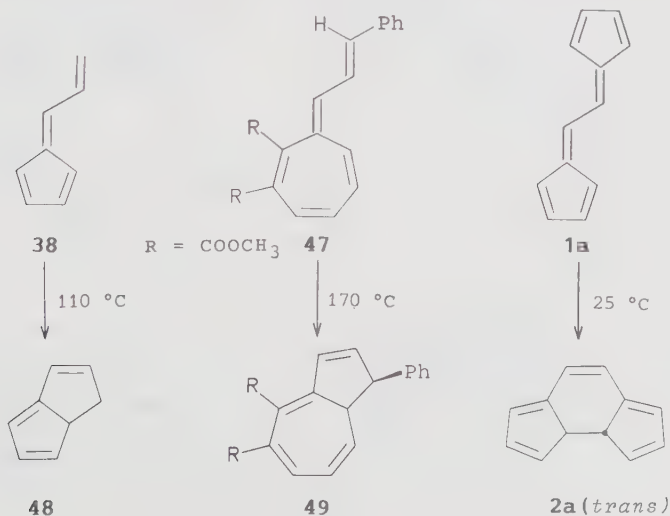
2. Vierzehnelektronen-Electrocyclisierung des vinylogenen Sesquifulvalens

2.1. Einleitung

Dem vinylogenen Sesquifulvalen stehen prinzipiell mehrere elektrocyclische Prozesse offen:



Betrachtet man die Reaktivität von Vinylpentafulven- (**38**→**48**)⁴⁸⁾ und von Vinylheptafulvenderivaten (**47**→**49**)⁴⁹⁾, so dürfte in Analogie zum vinylogenen Pentafulvalen (**1a**→**2a**)²⁾ erwartet werden,

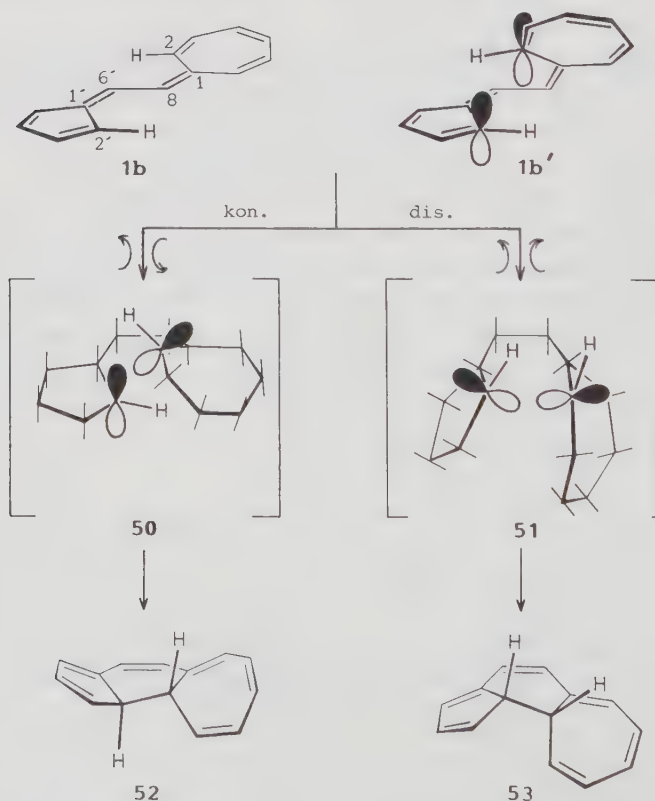


daß die Cyclisierung bei **1b** unter Beteiligung sämtlicher vierzehn π -Elektronen (**1b** $\rightarrow$ **2b**) (sechsgliedriger Übergangszustand) gegenüber der alternativen Beteiligung von vier (**1b** $\rightarrow$ **44**), acht (**1b** $\rightarrow$ **45**) bzw. zehn π -Elektronen (**1b** $\rightarrow$ **46**) begünstigt ist.

Mechanistisch war gleichzeitig die Frage nach der Stereochemie des Cyclisierungsschrittes gestellt. Präparativ sollte die α,ω -Cyclisierung einen Zugang zu interessanten, bislang unbekannten Verbindungsklassen eröffnen.

2.2. Thermolyse des vinylogenen Sesquifulvalens

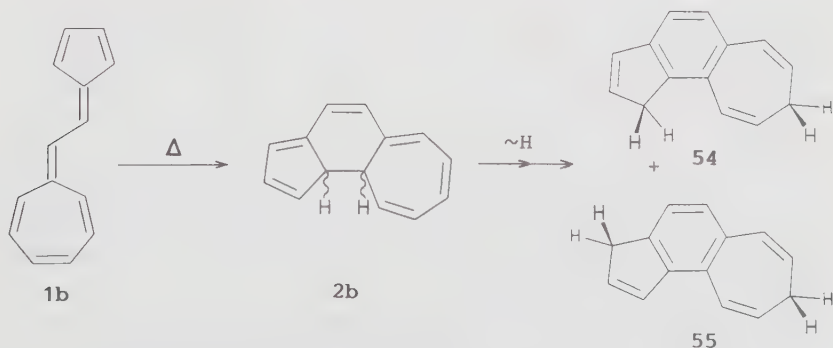
Anders als beim vinylogenen Pentafulvalen **1a** - unter Beteiligung aller zwölf π -Elektronen läuft der konrotatorische, thermisch



"symmetrieerlaubte" ⁵⁰⁾, auch sterisch günstige Prozeß glatt ab - ist beim vinylogenen Sesquifulvalen **1b** der hier thermisch disrotatorisch "symmetrieerlaubte" Prozeß **1b**→**51**→**53** gegenüber dem thermisch "symmetrieverbotenen" konrotatorischen Prozeß **1b**→**50**→**52** *) sterisch klar benachteiligt.

Am Modell wird deutlich, daß die zu **52** führende konrotatorische s,a-Überlappung in **50** zwischen den - am abstrahierten Polyen endständigen - Orbitalen C-2/C-2' durch die Rotation um die C-8/C-6'-Einfachbindung erreichbar und in einer helixähnlichen s-cisoiden Konformation **1b'** sterisch vorgegeben ist. Die disrotatorische Cyclisierung zu **53** dagegen verlangt eine drastische Verdrillung der Doppelbindungen C-1=C-8 und C-1'=C-6' zu **51** unter vorübergehend starker Kompression zwischen 2-H und 2'-H. Der sterisch günstige Prozeß ist photochemisch "symmetrieerlaubt" *).

Wie schon beim Schmelzversuch sowie am Verhalten verdünnter Lösungen erkannt wurde, ist das vinyloge Sesquifulvalen thermisch labil. Bei einem unter sorgfältigem Ausschluß von Licht und Sauerstoff in säurefreier benzolischer Lösung in präparativem Maßstab durchgeführten Thermolyseversuch verblaßt die gelbe Farbe bei 80 °C langsam; nach 2 h ist kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt eine schwach gelbe, bei -30 °C kristallisierende Flüssigkeit zurück, bei der es sich um ein 95:5-Gemisch der Indene **54** und **55** handelt.



*) Vergl. Fußnote Seite 227.

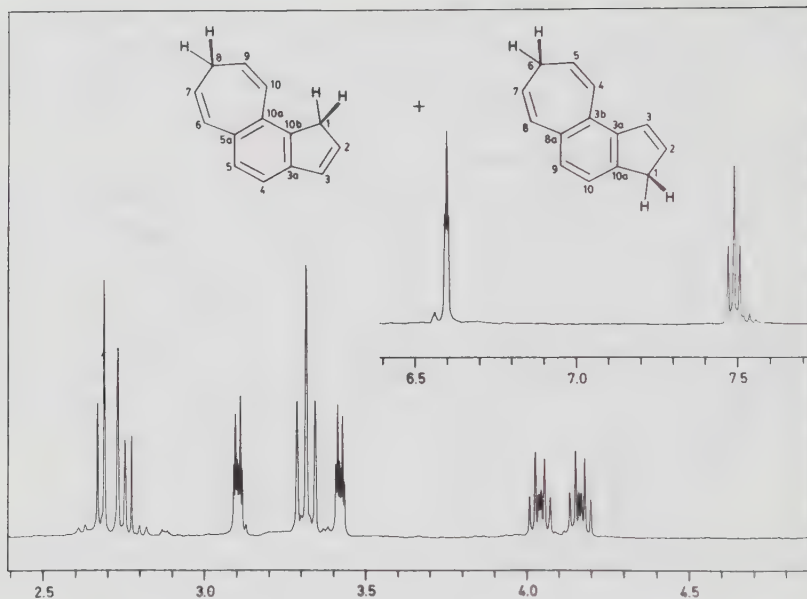


Abb. 11. ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von **54** und **55**
(Gemisch)

T (54) = 2.68 (d, 4-H), 2.75 (d, 5-H), 3.11 (dt, 3-H), 3.31 (d, 6-H (10-H)), 3.33 (d, 10-H (6-H)), 3.42 (dt, 2-H), 4.04 (dt, 7-H (9-H)), 4.17 (dt, 9-H (7-H)), 6.60 (dd, 1-H), 7.49 (dd, 8-H);

$J_{1,2} = 1.9$, $J_{1,3} = 1.9$, $J_{2,3} = 5.6$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{6,7} = 10.3$, $J_{7,8} = 6.6$, $J_{8,9} = 6.6$, $J_{9,10} = 10.3$ Hz.

T (55) = 2.62 (d, 10-H), 2.81 (d, 9-H), 2.88 (dt, 3-H), 3.12 (d, 4-H), 3.31 (d, 8-H), 3.38 (dt, 2-H), 4.0-4.2 (5-H, 7-H), 6.56 (dd, 1-H), 7.54 (dd, 6-H);

$J_{1,2} = 1.9$, $J_{1,3} = 1.9$, $J_{2,3} = 5.6$, $J_{4,5} = 10.7$, $J_{5,6} = 6.6$, $J_{6,7} = 6.6$, $J_{7,8} = 10.3$, $J_{9,10} = 8.0$ Hz.

Nur im 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) sind neben den Signalen des Hauptprodukts die wenig intensiven, nur zum Teil separierten, im Vergleich zu **54** in ihrer Multiplizität nahezu identischen Signale von **55** zu erkennen.

Dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches lassen sich nur die Signale von **54** entnehmen, jedoch wird durch die Multiplizität von C-1 - es weist keine Fernkopplung $J_{\text{CCCH}}^{51)}$ mit einem aromatischen Proton auf - die im ^1H -NMR-Spektrum auf Grund diverser Anisotropie-

effekte getroffene Unterscheidung von **54** und **55** bestätigt.

Das Auftreten von **54/55** beweist die Cyclisierung des vinylogen Sesquifulvalens zu **52** oder **53** (= **2b**); die nachfolgenden H-Verschiebungen sind offensichtlich relativ schnell.

Laut UV-Kontrolle der Reaktion (Abb. 12) wird der Kurvenzug von **1b** durch die Absorptionslinie von **54/55** mit Maxima bei 284 nm und 245 nm verdrängt. Die isosbestischen Punkte bei 325 nm und 263 nm weisen auf die Einheitlichkeit, die Extinktionsabnahme auf Null bei $\lambda > 400$ nm auf die Vollständigkeit der Reaktion hin. In keiner Phase der Reaktion ergeben sich Hinweise auf mögliche Zwischenprodukte.

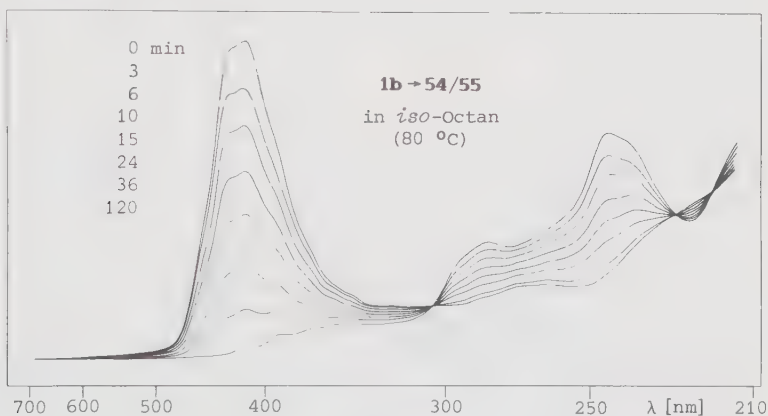


Abb. 12 . UV/VIS-spektroskopische Kontrolle der Reaktion **1b** + **54/55**

Auch in den zur ^1H -NMR-Spektroskopie notwendigerweise höheren Konzentrationen (ca. $2 \cdot 10^{-2}$ M, FT-Technik) verläuft die Thermolyse-reaktion praktisch quantitativ, ohne daß sich die von anderen Fulvalenen her bekannten intermolekularen Konkurrenzreaktionen störend bemerkbar machen. Wie in Abb. 13 - 15 zu erkennen ist, verschwinden die Signale von **1b** beim Erwärmen auf 70 °C in dem Maße, wie die von **54** (und **55**) auftreten. Im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode sind auch bei Thermolysetemperaturen von 20-90 °C keine weiteren Signale zu erkennen, die auf die Primärprodukte **52** oder **53**, oder auf die alternativen Cyclisierungsprodukte **44**, **45** bzw. **46** hinweisen würden. Zum gleichen Schluß führt

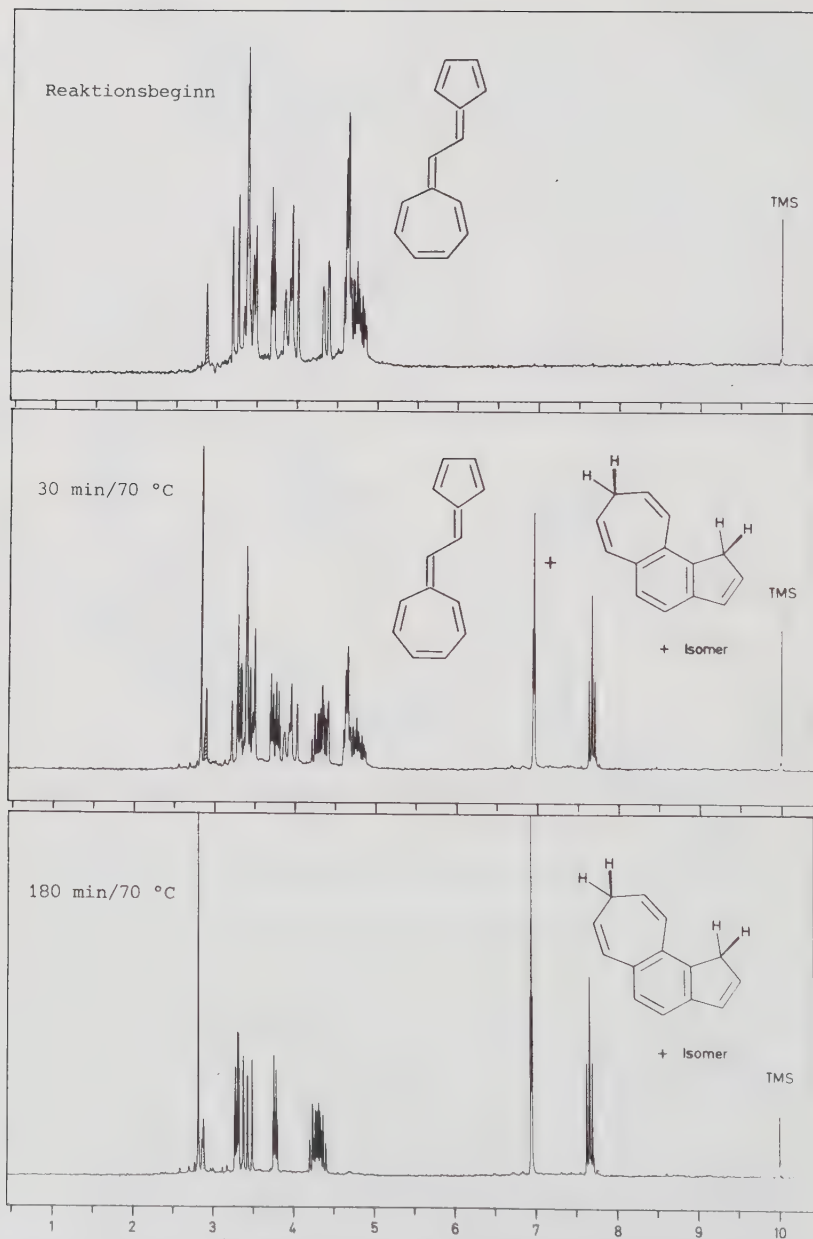


Abb. 13, 14 und 15. ^1H -NMR-Kontrolle der Reaktion **1b** $\rightarrow$ **54/55** vor (oben), während (Mitte) und nach der Thermolyse bei 70 °C

die ^{13}C -NMR-spektroskopische sowie eine Dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle.

Zum Vergleich mit der elektrocyclischen Reaktion von **1a** und um die Reaktionssequenz **1b**→**52**→**54/55** bzw. **1b**→**53**→**54/55** quantitativ verstehen zu können, wurden die kinetischen Parameter der thermischen Isomerisierung von **1b** ermittelt. Aus den in C_6D_6 zwischen 70 und 89 °C an der Abnahme von **1b** bzw. der Zunahme von **54** (und **55**) ^1H -NMR-spektroskopisch gemessenen Halbwertszeiten errechnen sich für die strikt dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorchende Reaktion folgende Daten:

$$E_a = 100.9 \pm 1.7 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \lg A = 12.0$$

$$\Delta H^\ddagger = 98.0 \pm 1.7 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \Delta S^\ddagger = -26.4 \pm 5.0 \text{ J/mol}\cdot\text{grad}$$

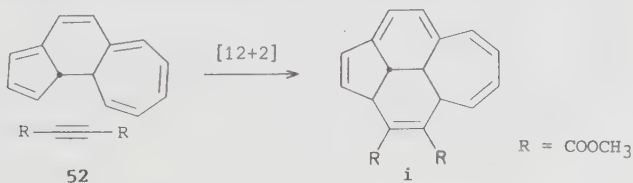
Die stereochemische Information des Primärthermolyseprodukts **52** (oder **53**) ist durch H-Wanderung zu **54/55** verloren gegangen. Es wurden deshalb Abfangversuche in Angriff genommen.

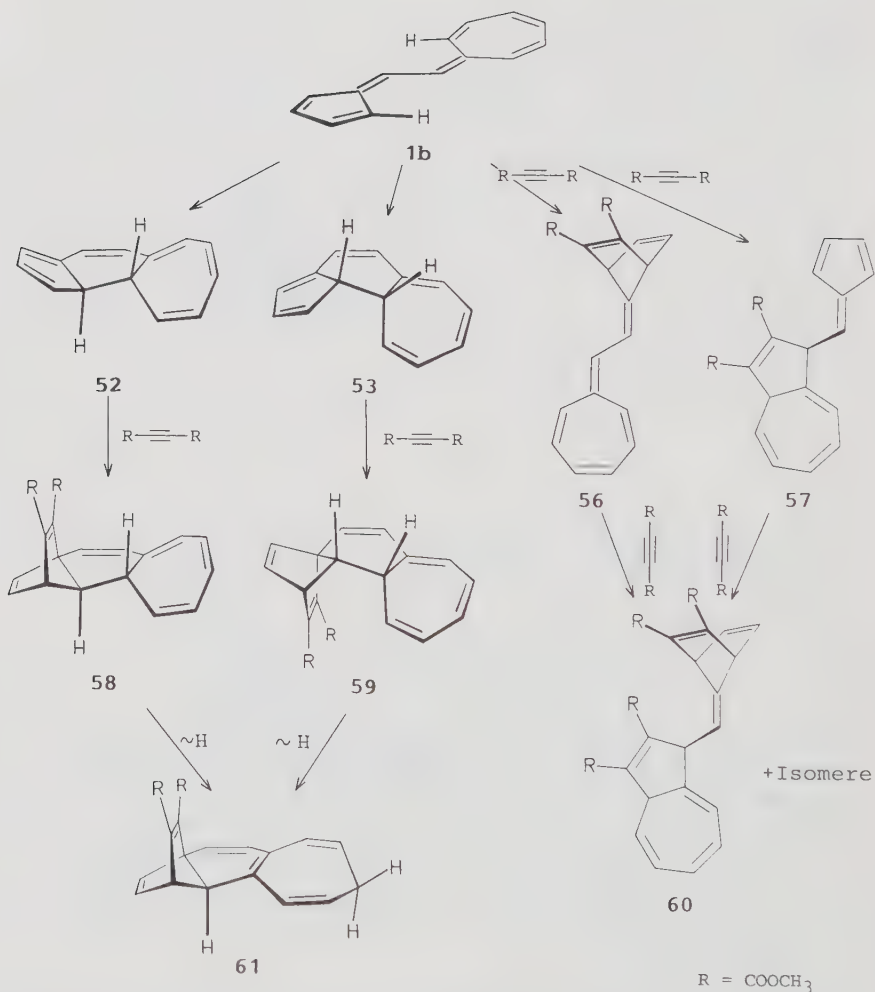
2.3. Cycloadditionen an das vinyloge Sesquifulvalen und sein Primärcyclisierungsprodukt

Um die Stereochemie der Elektrocyclisierung durch Cycloadditionsreaktionen an die Cyclopentadienunterereinheit in **52** oder **53** abklären zu können, mußten zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

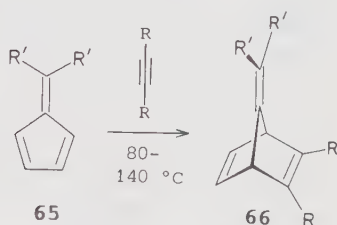
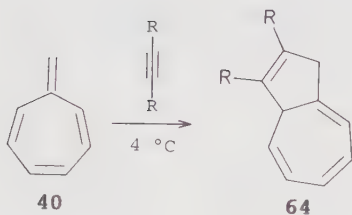
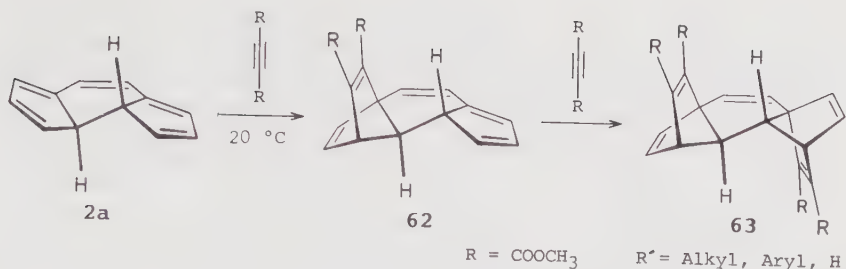
- Die Cyclisierung von **1b** muß merklich schneller verlaufen als dessen Reaktion mit dem Dienophil (z.B. zu **56** oder **57**);
- Die H-Wanderung im Fünf- und Siebenring von **52** (oder **53**) muß merklich langsamer sein als die Cycloaddition (z.B. zu **58** oder **59** ^{*)}).

*) Eine thermisch "erlaubte" suprafaciale [12+2]-Cycloaddition zu **i** findet bei **52** keine günstigen sterischen Voraussetzungen.





Bekannt war, daß **2a** (*trans*) schon bei Raumtemperatur Acetylendicarbonsäure-dimethylester schnell zu **62** und weiter zu **63** addiert ²⁾. Ebenso war bekannt, daß **40** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bereits bei 4 °C (innerhalb von 3 Tagen) die [8+2]-Reaktion zu **64** eingeht ^{7b, 40)} eingeht, während eine [4+2]-Addition an Fulvene (**65**→**66**) höhere Temperaturen (80-140 °C) erfordert ^{2c, 13, 52)}.



2.3.1. Reaktion mit Tetracyanethylen

Um prinzipielle Informationen über die Reaktionsbereitschaft von **1b** und auch die Art der Reaktionsprodukte zu bekommen, wurde es - um Cyclisierung möglichst auszuschließen - mit Tetracyanethylen, dem gegenüber Fulvenen extrem reaktiven Dienophil⁵³⁾ - umgesetzt. Bei Verwendung von einem bzw. drei Äquivalenten Tetracyanethylen zeigt eine momentane Farbaufhellung nach blaßgelb bzw. farblos das Verschwinden von **1b** an. Die sofort registrierten ¹H-NMR-Spektren (Abb. 16 und 17) sind mit dem sukzessiven Auftreten von **67** (nicht jedoch **69**) und **68** im Einklang.

In Abb. 17 (ein Äquivalent Tetracyanethylen) sind klar die von anderen Tetracyanethylen-Heptafulvenaddukten her^{*)} bekannten Signale für **67** bei $\tau = 6.8$ (8a-H) und 4.4 (8-H) zu erkennen. Die Komplexität zwischen $\tau = 3.2$ und $\tau = 4.0$ ergibt sich durch die Überlagerung der restlichen Tetrahydroazulenprotonen- mit den Fulven-Protonen-Signalen und durch das Vorliegen von Stereoisomeren von **67**. Die Abwesenheit der Struktureinheit des Norbornens ist durch das Fehlen von Signalen im Bereich von $\tau = 3.0-3.1$ und $\tau = 5.1-5.9$ angezeigt^{*)}. Im ¹H-NMR-Spektrum des Bisaddukts **68**

*) Fußnote siehe nächste Seite.

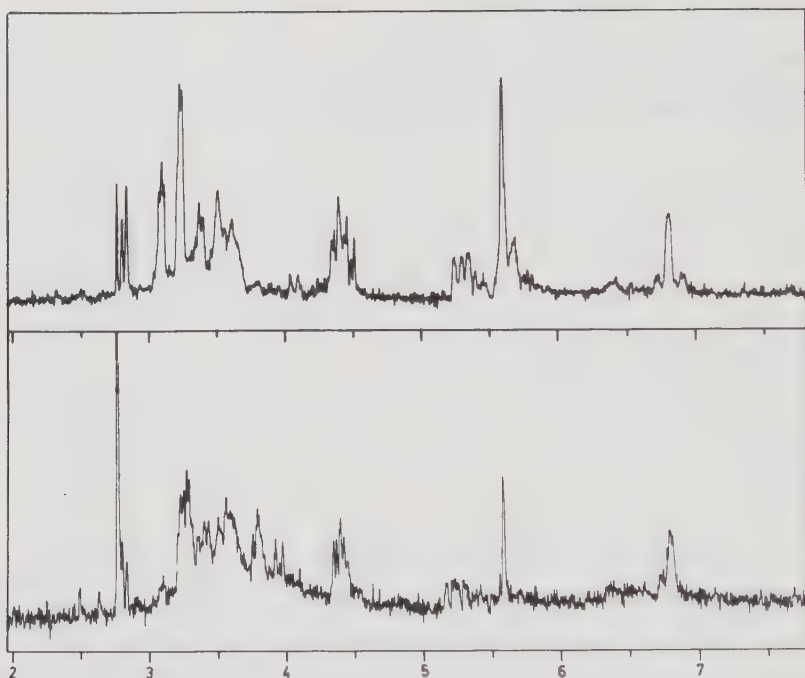
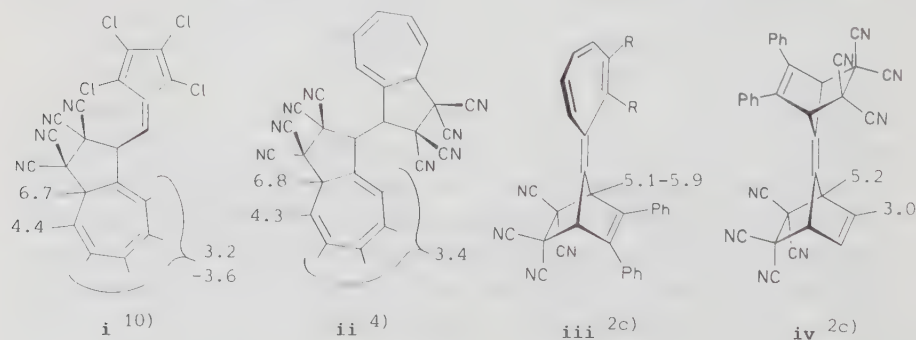
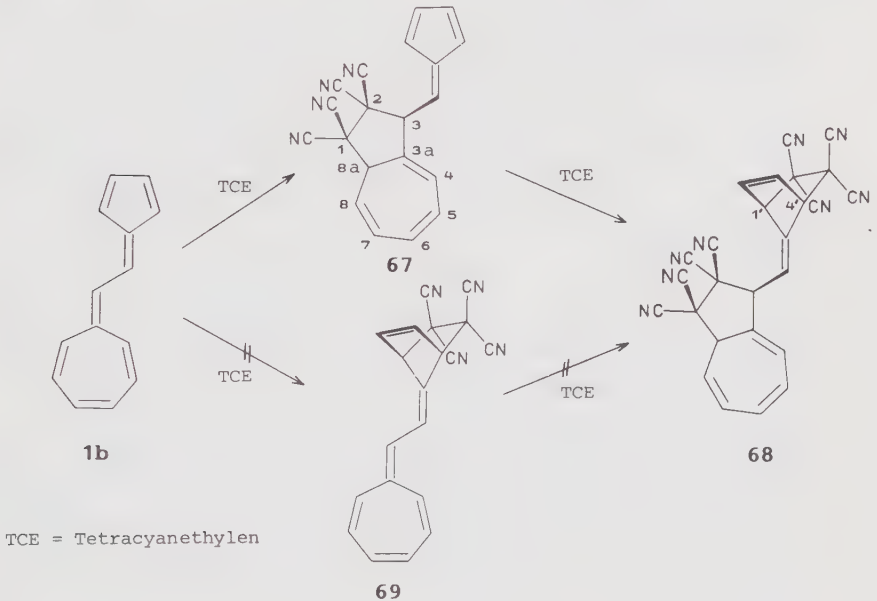


Abb. 16 und 17. ^1H -NMR-Spektren (180 MHz, CDCl_3) einer Probelösung von **1b** nach Zugabe von einem (unten) und drei Äquivalenten Tetracyanethylen (oben)

*) Vergl. die ^1H -chemischen Verschiebungen der Tetracyanethylenaddukte **i-iv**.



(Abb. 16) sind diese Norbornensignale ($\tau = 5.6$ ($1'$ -, $4'$ -H) und 3.1 ($5'$ -, $6'$ -H)) neben den in Abb. 17 schon aufgetretenen Signalen der Tetrahydroazulen-Untereinheit zu erkennen.



67 und **68** sind sehr polymerisationsfreudig und können daher nicht rein isoliert werden.

In diesen Versuchen kommt die von den Stammfulvenen her erwartete Reaktivität (**40** > **65**) zum Ausdruck. Als Abfangreagenz für **52** (oder **53**) ist Tetracyanethylen offensichtlich ungeeignet.

2.3.2. Thermolyse von **1b** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ein bis zwei Äquivalente) setzt sich **1b** zwischen 20 und 100 °C nicht um. Es dominiert die Cyclisierung zu **54/55**. Erst bei Einsatz eines sehr großen Überschusses an frisch destilliertem Acetylendicarbonsäure-dimethylester (vermischt mit gleichen Teilen Benzol) läßt sich bei 80 °C (Totalumsatz nach ca. 1 h) die Bildung von **54/55** zugunsten bimolekularer Addition hintanhalten.

Der bei einem präparativen Ansatz (ca. 1 g **1b**, 500 Äquivalente Acetylendicarbonsäure-dimethylester) nach vorsichtigem Entfernen von Lösungsmittel und überschüssigem Acetylendicarbonsäure-dimethylester verbleibende Rückstand ist erwartungsgemäß komplex (laut DC 5 Produkte neben restlichem Dienophil und dessen Oligomeren). Chromatographisch (Kieselgel, Benzol/Essigester 7:3) gelingt jedoch die Auftrennung in alle Komponenten. Die erste Fraktion enthält geringe Spuren (ca. 3%) des bekannten 95:5-Gemisches der Aromaten **54** und **55**. Nach restlichem Acetylendicarbonsäure-dimethylester isoliert man in der dritten Fraktion (<1%) eine gelbe, nur in hoher Verdünnung stabile Verbindung, die schon beim Versuch der Isolierung unter Farbaufhellung polymerisiert. Auf Grund des qualitativen Elektronenspektrums ($\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}, 438 \text{ nm}$) könnte es sich dabei um **57** (bzw. durch H-Verschiebung entstandene Isomere) handeln. Die vierte, farblose Fraktion liefert ein 1:1-Addukt (ca. 30%), dem auf Grund der spektroskopischen und chemischen Informationen (Kapitel 2.3.4) die Struktur des Abfangproduktes **58** zukommt. In der fünften Fraktion findet man Spuren einer nicht identifizierten blaßvioletten Substanz ($\lambda_{\max} = 346 \text{ nm}$; eventuell **56**) und in der letzten ein Gemisch mehrerer 2:1-Addukte (ca. 30%). Diese werden nach den in Kapitel 2.3.5. beschriebenen Untersuchungen als Isomere der Spezies **60** erkannt.

2.3.3. Struktur und Reaktionen des Addukts **58**

Das farblose, kristalline 1:1-Addukt (vierte Fraktion; ca. 30%) (Schmp. 74°C) ist in reinem Zustand auch bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil.

Neben der für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ korrekten Elementaranalyse, dem UV- und dem IR-Spektrum ist vor allem das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 18) strukturbeweisend. Zahl, Lage und Multiplizität von olefinischen bzw. aliphatischen H-Signalen sind mit den zwei stereoisomeren, aus Addition an C-1 - C-3a hervorgehenden Strukturen **58** oder **59** in Einklang; hierzu aufschlußreich ist auch der Vergleich mit dem Spektrum von **62** *)

*) Fußnote siehe Seite 216.

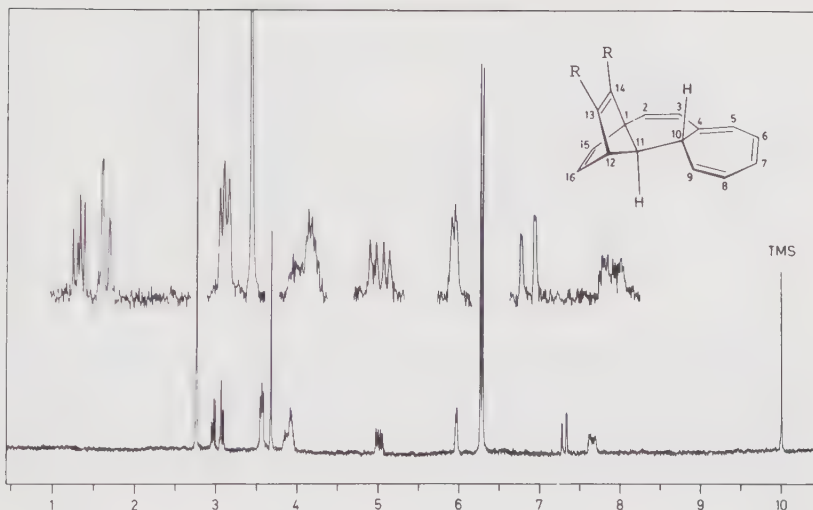


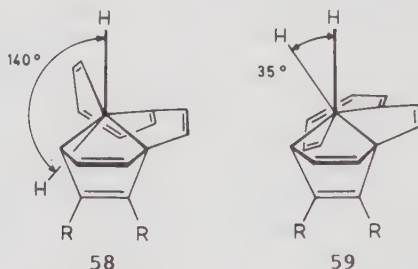
Abb. 18. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **58** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

$\tau = 2.96$ (dd, 16-H), 3.07 (dd, 15-H), 3.55 (m, 6-,7-H), 3.67 (br.s, 2-,3-H), 3.88 (m, 8-H), 3.91 (m, 5-H), 5.00 (dd, 9-H), 5.95 (st.d, 12-H), 6.25 (s, CH_3), 6.28 (s, CH_3), 7.30 (dd, 11-H), 7.65 (st.d, 10-H); $J_{5,10} = 2.0$, $J_{8,9} = 10.0$, $J_{8,10} = 2.0$, $J_{9,10} = 4.8$, $J_{10,11} = 10.0$, $J_{11,12} = 1.1$, $J_{12,15} = 0.8$, $J_{12,16} = 3.2$, $J_{15,16} = 5.2$ Hz.



Abb. 19. Veränderungen der ^1H -chemischen Verschiebung von **58** bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$

Von speziellem Interesse ist die Kopplungskonstante $J_{10-H,11-H}$.

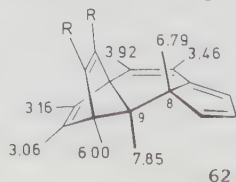


An Modellen wurden Interplanarwinkel $\alpha_{10-H,11-H}$ von $150^\circ \pm 5^\circ$ für **58** bzw. von $35^\circ \pm 5^\circ$ für **59** abgeschätzt. Da nach Karplus⁵⁴⁾ für Torsionswinkel von 35° selten Kopplungskonstanten $J^{35^\circ} > 8$ Hz gefunden wurden⁵⁵⁾, ist mit $J_{10,11} = 10.0$ Hz die Transkonfiguration (**58**) klar angezeigt.

Ein weiteres sterisches Problem, die Entscheidung zwischen dem Angriff von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an C-1 - C-3a in **52** (**53**) von der Seite a her zu **70** (**71**) oder dem von der Seite b her zu **58** (**59**), läßt sich mit dem Verschiebungsreagenz $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ angehen⁵⁶⁾ (Abb. 19). Wie man an der starken Verschiebung der Ester- und 12-H-Signale erkennt, findet eine wirksame Komplexierung der Estergruppen statt.

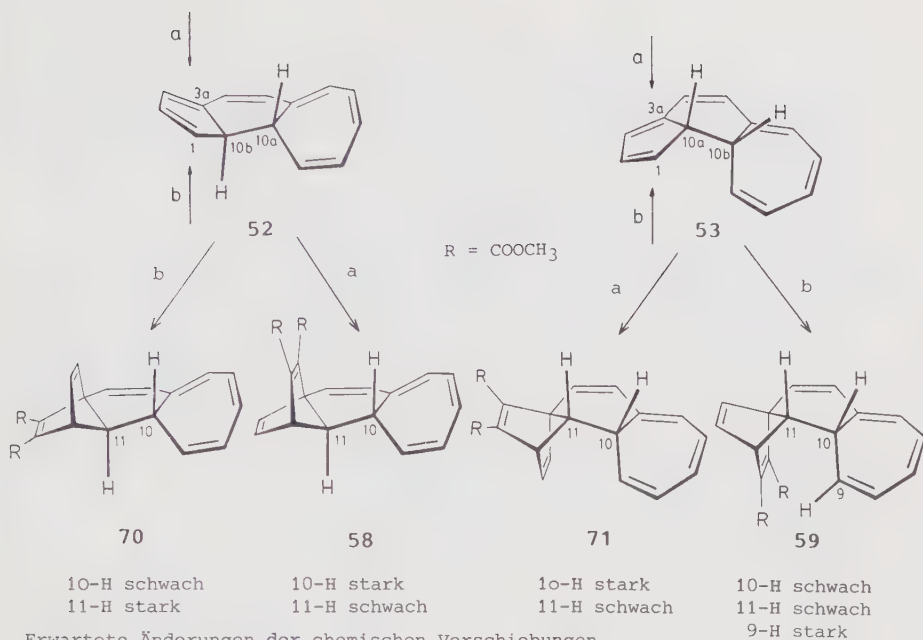
Daß das Signal von 10-H stark, das von 11-H aber nur mäßig beeinflusst wird, spricht - zusammen mit den Veränderungen der anderen Signale - eindeutig gegen **70** und auch gegen **59** und **71** und mithin für **58**; das Kriterium der $J_{10,11}$ -Kopplung wird dadurch überzeugend gestützt. Im Einklang mit der von H. Sauter²⁾ bei **62** und **63** getroffenen Annahme ist in **52** die Seite b durch

*) Vergl. die ^1H -chemischen Verschiebungen in **62** 2).



R = COOCH_3

**) Tris-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato)-europium-(III)



Erwartete Änderungen der chemischen Verschiebungen
bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$

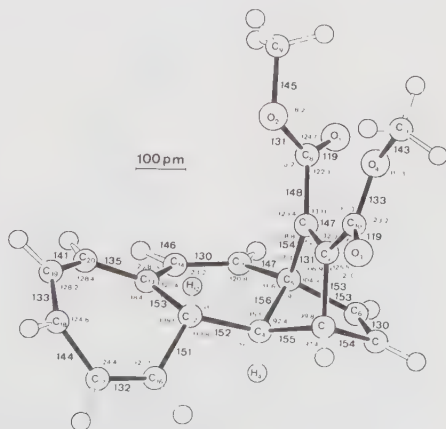
10b-H nur geringfügig effizienter abgeschirmt als die Seite a
durch 10a-H; die Stereospezifität der Reaktion ist demnach ver-
wunderlich *).

*) Anmerkung bei der Korrektur:
Die Struktur **58** wird durch die
inzwischen abgeschlossene
Röntgenstrukturanalyse (Dr. E
Hädicke, BASF, Ludwigshafen)
glänzend bestätigt.
(Die Nummerierung der Atome
im Bild entspricht nicht der
Nomenklatur.)

$\text{C}_2 - \text{C}_3 - \text{C} \quad 127$
 $\text{C}_3 - \text{C}_4 - \text{C} \quad 117.9$
 $\text{C}_4 - \text{C}_5 - \text{C} \quad 127.1$
 $\text{C}_5 - \text{C}_6 - \text{C} \quad 127.1$
 $\text{C}_6 - \text{C}_7 - \text{C} \quad 127.2$

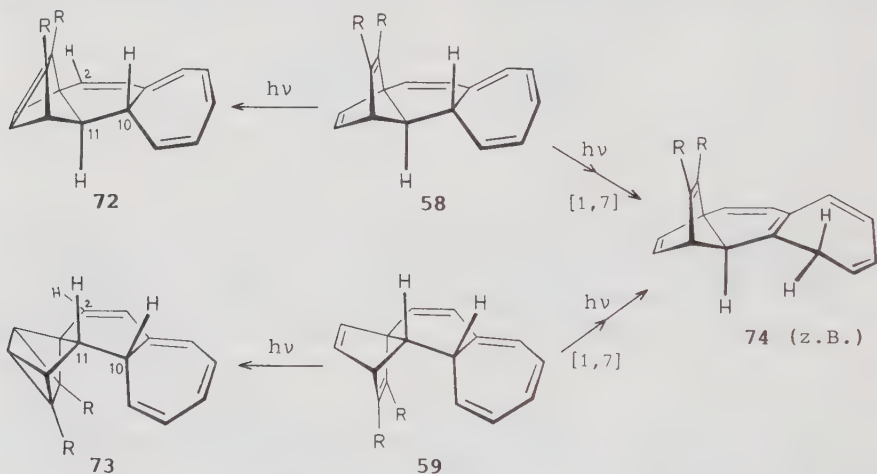


155.7

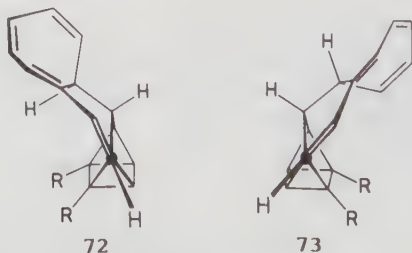


Photolyse des Addukts **58**:

Eine weitere experimentelle Absicherung von **58** (bzw. **52**) gegenüber **59** (bzw. **53**) bestand prinzipiell in der Photoisomerisierung



58 $\rightarrow$ **72** (bzw. **59** $\rightarrow$ **73**). Wie Modellbetrachtungen ergeben, kommt in **72** 2-H über dem Cyclopropanring zu liegen und sollte dadurch einem diamagnetischen Anisotropieeffekt unterliegen⁵⁷⁾; in **73** fällt 2-H auf die Kante des Cyclopropanrings.



Ansicht auf C₂-C₁

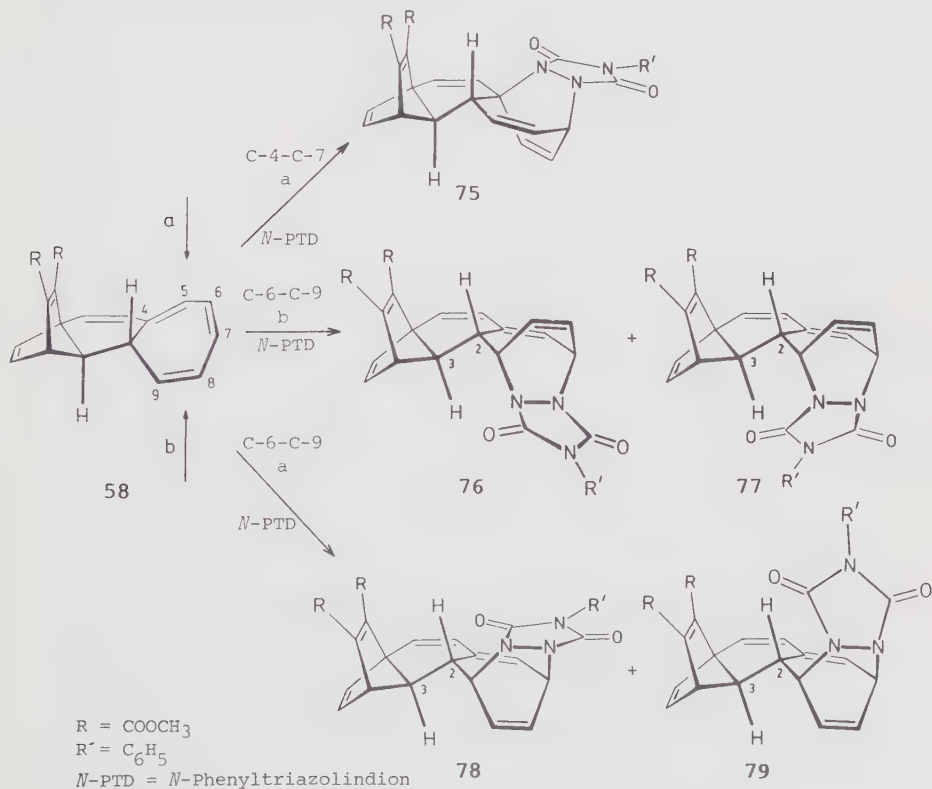
Außerdem sollte man durch die Kopplungskonstante $J_{10,11}$ in **72** (bzw. **73**) einen weiteren stereochemischen Hinweis erhalten.

Bei der direkten (Acetonitril, Pyrexfilter) oder sensibilisierten Belichtung (Aceton) von **58** erhält man jedoch ein komplexes Produktgemisch (mindestens 4 Komponenten), bei dem es sich nach

Durchsicht des Roh- ^1H -NMR-Spektrums um 7-Ring-H-Wanderungsprodukte $^{*)}$ wie z.B. **74** und nicht um **72** handelt.

Reaktionen mit Tetracyanethylen und *N*-Phenyltriazolindion:

Nachdem die Photocyclisierung **58** $\rightarrow$ **72** nicht realisiert werden konnte, wurde versucht, durch [4+2]-Addition von Dienophilen an die Cycloheptatrienunterereinheit von **58** Derivate mit möglichst noch größerer und damit noch verlässlicherer Kopplungskonstante darzustellen. Gegen überschüssiges Tetracyanethylen ist **58** bis 60 °C resistent, reaktiv indes gegenüber *N*-Phenyltriazolindion $^{59)}$. So erhält man bei 20 °C nach Zugabe von überschüssigem



$^{*)}$ Die photochemischen [1,7]-H-Verschiebungen in Cycloheptatrienen sind bekannte, mehrfach untersuchte Reaktionen $^{58)}$.

Reagenz zu einer Lösung von **58** (in Methylenchlorid) momentan ein chromatographierbares, als gelbliches Öl anfallendes 3:2-Gemisch zweier nicht trennbarer, in reinem Zustand zersetzlicher und daher nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisierter 1:1-Addukte (ca. 80%).

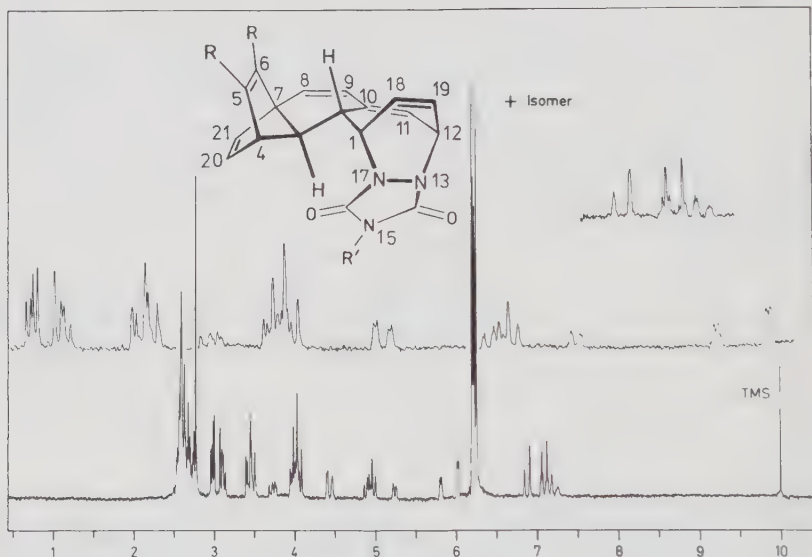


Abb. 20. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **78** und **79**
(Gemisch) ($\text{R} = \text{COOCH}_3$ $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)

T (78) = 2.5–2.7 (m, 5 H), 2.97 (dd, 20-H), 3.11 (d, 21-H), 3.41 (d, 8-H), 3.46 (dd, 18-H), 3.71 (dd, 12-H), 4.00 (d, 1-H), 4.07 (d, 9-H), 4.88 (dd, 19-H), 5.23 (sd, 11-H), 5.80 (sd, 4-H), 6.20 (s, CH_3), 6.22 (s, CH_3), 7.10 (d, 3-H), 7.22 (sd, 2-H);
 $J_{1,18} = 9.0$, $J_{2,3} = 12.0$, $J_{4,20} = 3.2$, $J_{8,9} = 10.0$, $J_{11,12} = 7.0$, $J_{12,19} = 9.0$, $J_{18,19} = 7.0$, $J_{20,21} = 5.0$ Hz.

T. (79) = 2.5–2.7 (m, 5 H), 2.97 (dd, 20-H), 3.08 (d, 21-H), 3.41 (d, 8-H), 3.45 (dd, 18-H), 3.99 (dd, 12-H), 4.00 (d, 1-H), 4.07 (d, 9-H), 4.42 (dd, 11-H), 4.95 (dd, 19-H), 6.01 (sd, 4-H), 6.18 (s, CH_3), 6.23 (s, CH_3), 6.87 (d, 3-H), 7.10 (ddd, 2-H);
 $J_{1,18} = 9.0$, $J_{2,3} = 12.0$, $J_{4,20} = 3.2$, $J_{8,9} = 10.0$, $J_{11,12} = 10.5$,
 $J_{12,19} = 7.0$, $J_{18,19} = 7.0$, $J_{20,21} = 5.0$ Hz.

Im komplexen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches lassen sich allein schon an Hand des Verhältnisses der "olefinischen" (7 H) zu den

"aliphatischen" Gerüstprotonen (5 H) von den insgesamt acht möglichen Addukten einer [4+2]-Addition ^{*)} jene ausschließen, die aus einem C-4 - C-7-Angriff an **58** (z.B. zu **75**) resultieren (Protonenverhältnis 8:4). Erst auf Grund ausführlicher Entkopplungsexperimente - auch im 360 MHz-Spektrum sind nicht alle Signale separiert - sowie unter Einbeziehung typischer, verschiedener Anisotropieeffekte des Triazolidin-Rings besonders auf die Protonen 2-H und 3-H ist die Strukturbestimmung zu Gunsten der beiden *exo*-, *endo*-Isomeren **78** und **79** mit eindeutiger Zuordnung aller Signale möglich. Die Alternativstrukturen **76** und **77** - auch aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich - Seite b wird durch 10-H wirksam abgeschirmt - sind ausgeschlossen, da die hierfür durch *exo/endo*-Isomerisierung des Triazolidinrings erwarteten anisotropen Verschiebungen der Protonen 2-H und 3-H mit den tatsächlich beobachteten ($\Delta\tau(3-H) = 0.12$ ppm, $\Delta\tau(4-H) = 0.23$ ppm) nicht vereinbar sind.

Laut Modellbetrachtungen ist die [4+2]-Addition an **58** ($\rightarrow$ **78** und **79**) von einer Änderung des Torsionswinkels zwischen 2-H und 3-H von 150° auf $175^\circ \pm 5^\circ$ begleitet (bei **59** ändert sich der Winkel 8-H, 3-H von 35° auf $0^\circ \pm 5^\circ$). Die bei **78** und **79** gemessenen Werte von $J_{2-H,3-H} = 12.0$ Hz sind eher typisch für $J_{180}^{55)}$ und letztlich deshalb ein gewichtiges Indiz, da für **63** (s. Seite 211) mit relativ ähnlichen Strukturdetails und durch chirale Verschiebungseigenschaften ¹H-NMR-Spektroskopisch sowie durch Röntgenstrukturanalyse belegter *trans*-Geometrie mit $J_{8-H,9-H} = 12.3$ Hz ($\chi_{8-H,9-H} = 180.0^\circ$) ein nahezu gleicher Wert gefunden wurde ²⁾.

2.3.4. Struktur und Reaktionen des Addukts **60** (und Isomere)

Das in der sechsten Fraktion (ca. 30%) eluierbare, bei Raumtemperatur zersetzliche, nicht kristallisierende Öl wurde mittels des ¹H-NMR-Spektrums charakterisiert (Abb. 21). Das Verhältnis von Gerüst- zu Esterprotonen (1:1 $\approx$ 12:12) und die teilweise analysierbare Multiplizität der komplexen Signalgruppen sind mit einem Gemisch isomerer [8+2]- und [4+2]-Addukte an den Heptafulven- bzw. Pentafulventeil in **1b** z.B. **60** im Einklang. Zusätzliche

^{*)} Vergl. die Addition von *N*-Phenyltriazolidinon an Cycloheptatrien ⁶⁰⁾.

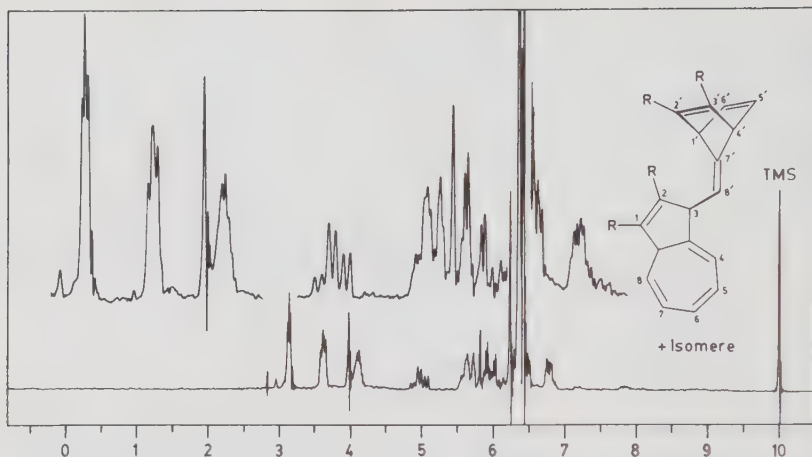
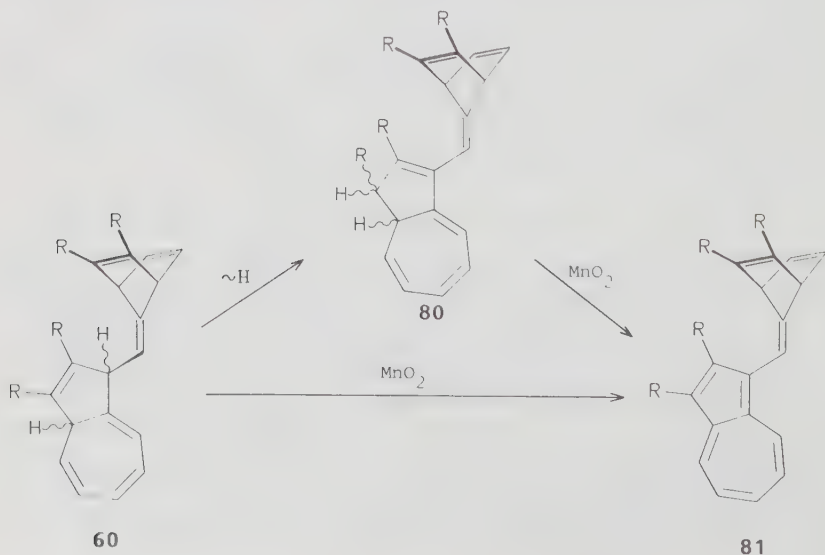


Abb. 21. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von **60** (und Isomeren)
($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

$\tau = 3.05\text{--}3.22$ (m, 2 H), $3.53\text{--}3.69$ (m, 2 H), $3.97\text{--}4.20$ (m, 2 H), $4.82\text{--}5.11$ (m, 1 H), $5.50\text{--}6.10$ (m, 4 H), $6.20\text{--}6.50$ (mehrere s, 12 H), $6.70\text{--}6.90$ (m, 1 H).

Isomerie ergibt sich aus eventuell nachfolgenden H-Verschiebungen im Dihydroazulenteil ^{49b)} der Addukte (z.B. **60** $\rightarrow$ **80**).



Bei der Oxidation mit aktiviertem Braunstein ⁶¹⁾ (Benzol, 80 °C, 2 h) entsteht in 80% Ausbeute (Rest: Polymere) ein Produkt (grün-glänzende Nadeln), dem eindeutig die Struktur **81** zukommt. Die blauviolette Farbe bzw. das Elektronenspektrum ($\lambda_{\max} = 559, 373, 303$ und 235 nm) stammen von einem Azulen ⁶²⁾. Im Methylenborbor-

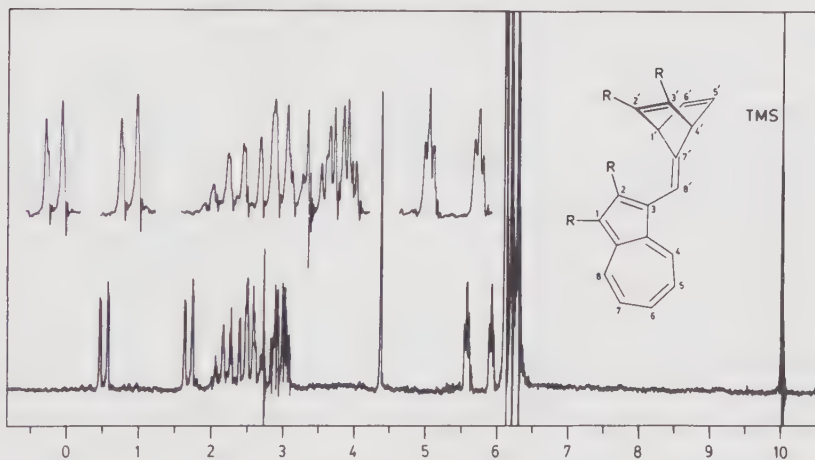


Abb. 22. ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃) von **81** (R = COOCH₃)

$\tau = 0.53$ (st.d, 8-H), 1.70 (st.d, 4-H), 2.03-2.73 (m, 5-,6-,7-H), 2.90 (m, 6'-H), 3.06 (m, 5'-H), 4.37 (s, 8'-H), 5.57 (m, 1'-H), 5.92 (m, 4'-H), 6.11 (s, 2 CH₃), 6.19 (s, CH₃), 6.28 (s, CH₃); $J_{4,5} = 9.7$, $J_{7,8} = 10.0$, $J_{1',4'} = 3.0$, $J_{1'-6'} = 3.0$, $J_{4',5'} = 3.0$, $J_{5'-6'} = 5.3$ Hz.

Tab. 3. τ -Werte verschiedener Azulene

(R = COOCH ₃)		
Lit. 63)	Lit. 25)	Lit. 7b, 40)

nadienteil des ^1H -NMR-Spektrums sind $1'\text{-H}$ und $6'\text{-H}$ gegenüber $4'\text{-H}$ und $5'\text{-H}$ durch die räumliche Nähe des Azulensubstituenten um 0.35 bzw. 0.16 ppm paramagnetisch verschoben; die Siebenringsignale sind besonders im Vergleich mit den in Tabelle 3 aufgeführten Vergleichsdaten typisch für ein 1,2-dietersubstituiertes Azulen.

2.4. Photolyse des vinylogen Sesquifulvalens

Im Zusammenhang mit den mechanistischen Implikationen der Elektrocyclisierung $1\text{b} \rightarrow 52$ - der sterisch günstige Prozeß ist photochemisch "symmetrieerlaubt" - lagen Experimente nahe, den Ringschluß durch Belichtung bei tiefer Temperatur zu realisieren, wobei thermische H-Verschiebungen zu **54** hintanbleiben sollten. Die nur mäßig selektive Photoisomerisierung $15 \rightarrow 1\text{b}$ gab erste Hinweise auf die Photolabilität des vinylogen Sesquifulvalens.

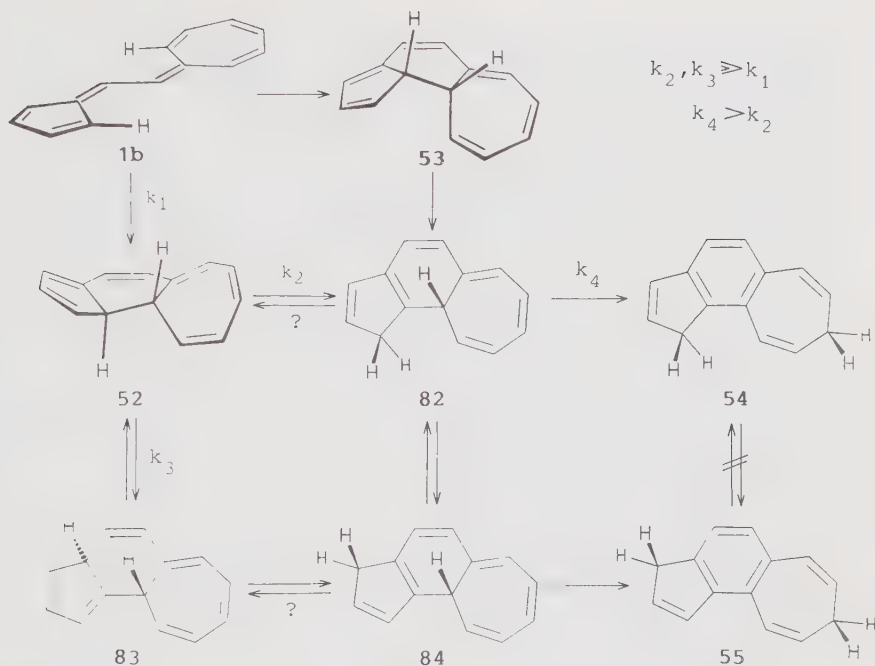
Belichtet man eine verdünnte Lösung von **1b** bei -40°C , so ist zu keinem Zeitpunkt der direkt (Pentan, Acetonitril; Pyrexfilter ($\lambda > 280\text{ nm}$), UVW-55-Filter, Tageslicht, 340 nm (monochromatisch)) oder sensibilisiert (Aceton, Benzol) durchgeführten Versuche ein monomolekulares Folgeprodukt zu sehen (DC, ^1H -NMR-, UV-Kontrolle). Die Photolabilität von **1b**, **52** (oder **53**) oder der möglichen Cyclisierungsprodukte **44**, **45** oder **46** ist eine spekulative Deutung.

2.5. Zusammenfassung der elektrocyclischen Reaktionen

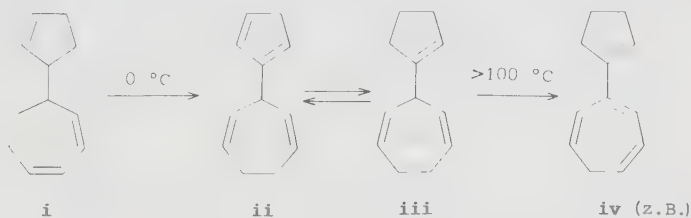
Das vinyloge Sesquifulvalen geht bei thermischer Belastung einheitlich die "symmetrieverbotene" konrotatorische Cyclisierung zu **52** ein. Die stark verschiedenen Anteile von **54** und **55** deuten u.E. darauf hin, daß die unter Aromatisierung verlaufenden $[1,5]\text{-H}$ -Verschiebungen im Siebenring ($82 \rightarrow 54$ bzw. $84 \rightarrow 55$) sehr viel schneller sind als die $[1,5]\text{-H}$ -Verschiebungen im Fünfring^{*)}, was auch bedeuten würde, daß **55** vor allem über $83 \rightarrow 84$ und nicht über $82 \rightarrow 84$ gebildet wird (**54** und **55** sind auch bei 170°C nicht ineinander überführbar^{**)}).

*) Fußnote siehe *) auf der nächsten Seite.

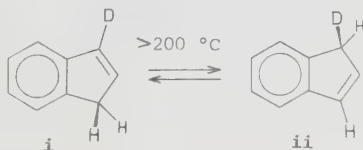
**) Fußnote siehe **) auf der nächsten Seite.



*) Eine [1,5]-H-Verschiebung in 5-Alkyl-5-H-Cyclopentadienen ($E_a = 84-100$ kJ/mol) ^{64,65}) ist gegenüber derjenigen in 7-Alkyl-7-H-Cycloheptatrienen ($E_a = 125-134$ kJ/mol) ⁶⁶) kinetisch sehr begünstigt. In **i** findet die Isomerisierung zu **ii/iii** schon bei 0 °C statt. Eine Weiterreaktion zu **iv** ist bis 120 °C nicht zu beobachten ⁶⁷).



) Die H-Verschiebung **i → **ii** erfordert Temperaturen über 200 °C ^{65b}).

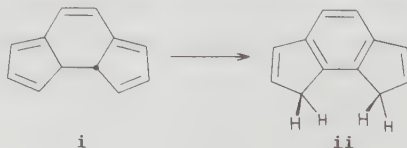


Die alternative Erklärung für das Auftreten von **52** bzw **54** und **55**, welche eine "symmetrieerlaubte" Cyclisierung von **1b** zu **53** und [1,5]-H-Verschiebung zu **82** bzw. **52** beinhaltet, scheint dadurch ausgeschlossen, daß das Addukt **59** nicht gefunden wird. Es sind keine Faktoren zu sehen, welche eine derartige kinetische Benachteiligung der Adduktbildung in **53** gegenüber der in **52** begründen könnten. Eine solche Erklärung würde auch voraussetzen, daß die [1,5]-H-Verschiebung **82** → **52** sehr viel schneller ist als **82** → **54**.

Der Vergleich der Aktivierungsenergie der Elektrocyclisierung von **1b** mit den für die H-Verschiebung in 5-Alkyl-Cyclopentadienen bekannten Daten ^{64,65)} läßt verstehen, warum - im Gegensatz zur Cyclisierungsreaktion von **1a** ^{**) - 52} keine direkt meßbare Stationärkonzentration erreicht.

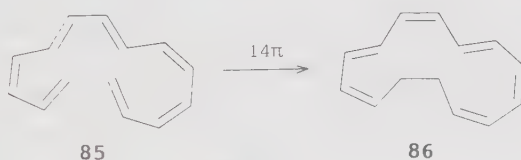
Was die mechanistischen Aspekte der Elektrocyclisierung von **1b** betrifft, so geht die stereochemische Information im Cyclisierungsprodukt durch die H-Wanderungen verloren. Es ist jedoch möglich, zwischen dem disrotatorischen (zu **52**) und dem konrotatorischen Verlauf (zu **53**) zu unterscheiden, indem man die hohe Reaktivität der Cyclopentadienstrukturuntereinheit gegenüber Acetylendicarbonsäure-dimethylester ausnützt. Bei der Thermolyse mit einem fünfhundertfachen Überschuß an Dienophil entsteht neben wenig **54/55** und einem durch [8+2]- und [4+2]-Cycloadditionen an **1b** entstandenen Dihydroazulen-Isomerengemisch (z.B. **60**) ein 1:1-Addukt an das Primärcyclisierungsprodukt, dem auf Grund ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen auch seiner *N*-Phenyltriazolin-Addukte **78** und **79** die Struktur des *trans*-Isomeren **58** zukommt.

*) Innerhalb von 24 h haben sich bei Raumtemperatur ca. 10% von **i** in **ii** umgewandelt ²⁾.

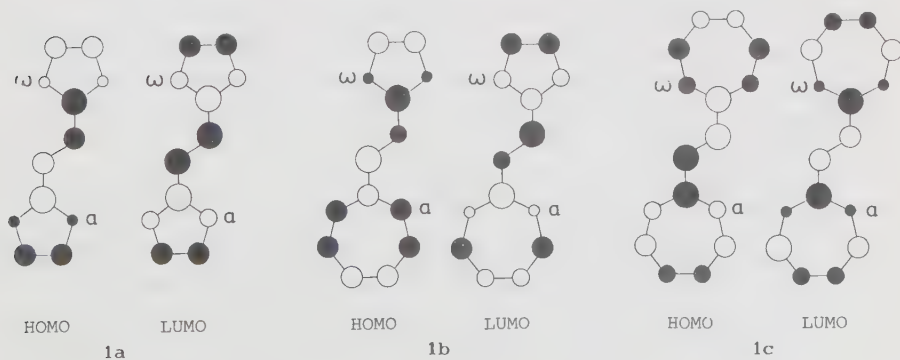


Der Polymeranteil von ca. 35% ist wahrscheinlich auf die Thermolabilität der intermediär auftretenden [8+2]- bzw. [4+2]-Addukte **56** bzw. **57** zurückzuführen. Hinweise darauf ergeben die beiden, bei der Thermolyse von **1b** in Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Spuren anfallenden, farbigen, zersetzlichen Nebenprodukte. Da **53** mit ähnlicher Geschwindigkeit mit dem Dienophil reagieren sollte wie **52** und da **59** ähnlich stabil sein sollte wie **58**, erhält man mit dem alleinigen Auftreten von **58** einen recht überzeugenden Hinweis auf die Stereospezifität der Ringschlußreaktion.

Betrachtet man **1b** als lineares vierzehn- π -Polyen - die Reaktion des entsprechenden linearen Polyens, Tetradecaheptaen (**85** $\rightarrow$ **86**) ist nicht untersucht und wenig wahrscheinlich - so gilt für die thermische elektrocyclische Reaktion **1b** $\rightarrow$ **52** ein "Symmetrieverbot" 5J) *).



*) Auch nach MO-Berechnungen von J. Michl (s. exp. Teil Seite 251) haben die entsprechenden Orbitale (α, ω) für die thermisch konrotatorischen sowie photochemisch disrotatorischen Cyclisierungen **1a** $\rightarrow$ **2a** und **1c** $\rightarrow$ **2c** und für die thermisch disrotatorische sowie photochemisch konrotatorische Cyclisierung **1b** $\rightarrow$ **53** (**1b** $\rightarrow$ **52**) die geeignete Symmetrie.



Bei den bisher längsten zur Cyclisierung fähigen Polyenen, den isomeren Decatetraenen, konnte R. Huisgen⁶⁸⁾ zeigen, daß für den "verbotenen", experimentell nicht realisierbaren, hier disrotatorischen Prozeß eine um mindestens 46.5 kJ/mol höhere Aktivierungsenergie benötigt würde, als sie für den entsprechenden experimentell beobachteten konrotatorischen Verlauf gemessen wurde ($\Delta H^\ddagger = 63.6-91.3$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -50$ bis -80 J/mol·grad^{*)}. Vergleicht man nun die kinetischen Daten der Cyclisierungsreaktion von **1b** mit denen von **1a** ($E_a = 83.7$ kJ/mol, $\lg A = 11.3$; $\Delta H^\ddagger = 81.2$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -37.7$ J/mol·grad²⁾ (andere electrocyclic Prozesse mit Beteiligung von zwölf bzw. vierzehn π -Elektronen sind nicht bekannt), so bringt der deutlich positivere $\Delta S^\ddagger$ -Wert bei **1b** zum Ausdruck, daß die konrotatorische Reaktion sterisch relativ begünstigt ist, was auch Modellbetrachtungen bestätigen. Für den "verbotenen" vierzehn- π -Prozeß **1b**→**52** ist eine um 21 kJ/mol höhere Aktivierungsenergie nötig als für die "erlaubte" zwölf- π -Reaktion **1a**→**2a** (*trans*). Durch den Wert von $\Delta H^\ddagger$ von **1b** wird auch klar, warum der disrotatorische Ringschluß nicht zum Zuge kommt, da die dabei nötige Verdrillung der exocyclischen Doppelbindung wesentlich höhere Aktivierungsenergie erfordert^{**)}. Eindeutig sterische d.h. Entropiefaktoren bestimmen demnach die Richtung der thermischen electrocyclic Reaktion von **1b** nachhaltig.

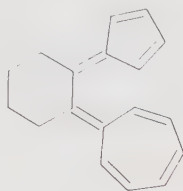
Der konrotatorische Ringschluß sollte photochemisch "symmetriee erlaubt" sein. Entsprechende Belichtungsversuche ergeben jedoch keinen Hinweis auf ein Cyclisierungsprodukt. Dies läßt sich unter der Annahme verstehen, daß der Ringschluß nur aus einer *s-cis*-Konformation des angeregten Zustandes (**1b'**)^{*} erfolgen kann, während **1b** (bei tiefer Temperatur) weitgehend *transoid* vorliegen dürfte^{***)}. Versuche an sterisch *cis*-fixierten vinylgen Sesqui-

*) Eine Zusammenfassung einiger "thermisch verbotener Reaktionen" siehe Lit. 69).

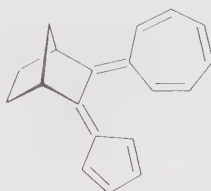
**) Die Energiebarriere für die Rotation um exocyclische Doppelbindungen ist nur in stark polaren Fulvenen⁷⁰⁾ und Fulvalenen⁷¹⁾ herabgesetzt.

***) Versuche an substituierten Hexatrienen zeigen, daß eine Photocyclisierung nur dann möglich ist, wenn bereits im Grundzustand die *s-cis*-Konfiguration zumindest teilweise vorliegt⁷²⁾.

fulvalenen wie z.B. **87** oder **88** sollten über deren prinzipielle Bereitschaft zur photochemischen Cyclisierung Aufschluß geben.



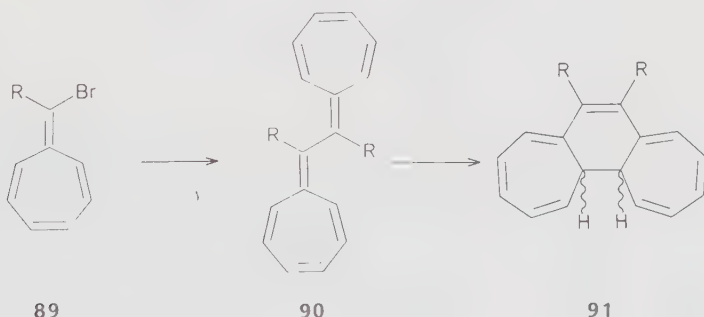
87



88

Wegen dieser mechanistischen Aspekte interessiert besonders die Kinetik und Stereochemie der sechzehn- π -Elektronencyclisierung des vinylogenen Heptafulvalens **1c** (s. Fußnote Seite 227).

Y. Kitahara konnte am Dicyanderivat **90a** - Zwischenprodukt bei der Ullmann-Kupplung von 8-Brom-8-cyan-heptafulven **89a** - zeigen, daß es zu **91a** regiert, ohne daß die Stereochemie spezifiziert wurde⁷³⁾.



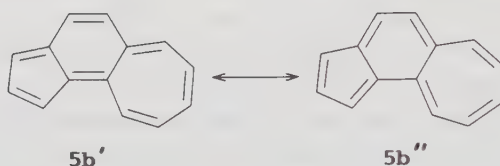
a : R = CN

b : R = COOCH₃

In diesem Zusammenhang wird auch erwähnt (Fußnote 9 in Lit.⁷³⁾, daß der kürzlich im selben Arbeitskreis synthetisierte Grundkohlenwasserstoff **1c**⁴⁾ thermisch zu einem "tricyclischen Produkt nicht bekannter Struktur" isomerisiert. Derzeit laufende Untersuchungen von L. Knothe an **1c**⁵⁾ und dem jüngst dargestellten **90b**⁷⁴⁾ sollten eine Klärung gerade dieses Problems bringen.

3. Versuche zur Darstellung des unsubstituierten Phenazulens

"Phenazulen" **5b** ist ein vierzehn- π -Perimetermolekül - prinzipiell mit Azulen insofern verwandt, als dieser Perimeter durch σ -Brücken in bestimmter Geometrie gehalten ist. Spezieller Qualität ist die Tatsache, daß die π -Elektronenstruktur durch die zwei chinoiden VB-Grenzformeln **5b'** und **5b''** charakterisiert ist.



Insofern war im vorhinein die Frage nach der Reaktivität bzw. Stabilität dieses Kohlenwasserstoffs gestellt. Die einschlägigen Aussagen diesbezüglicher quantenmechanischer Studien ⁷⁵⁾ lassen wenig "aromatische Stabilisierung" erwarten.

Tab. 4. Quantenmechanische Berechnungen der Stabilisierungsenergie von **5b**

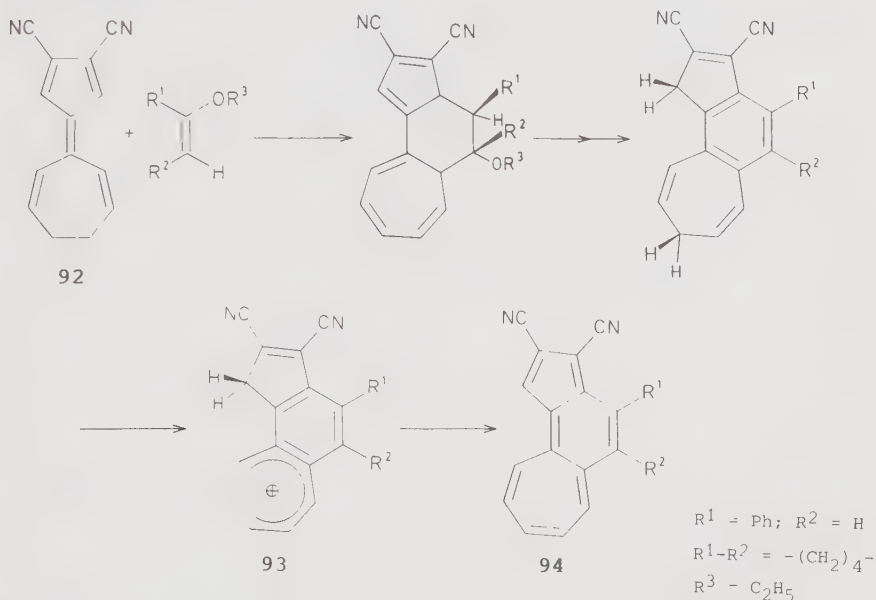
			Stabilisierungsenergie (berechnet)
<i>R. Zahradnik</i>	(1965)	^{75c)}	"Hinweise auf delokalisierte Struktur" (π -Bindungsordnung)
<i>B.A. Hess</i>	(1971)	^{75g)}	27 kJ/mol ^a
<i>H. Linder, W. Gerhartz</i>	(1971)	^{75h)}	1.3 kJ/mol ^b
<i>M. Randić</i>	(1977)	^{75j)}	13 kJ/mol ^a

^a Autorenwerte umgerechnet unter der Annahme: 1 RE = 2β = 150.7 kJ/mol

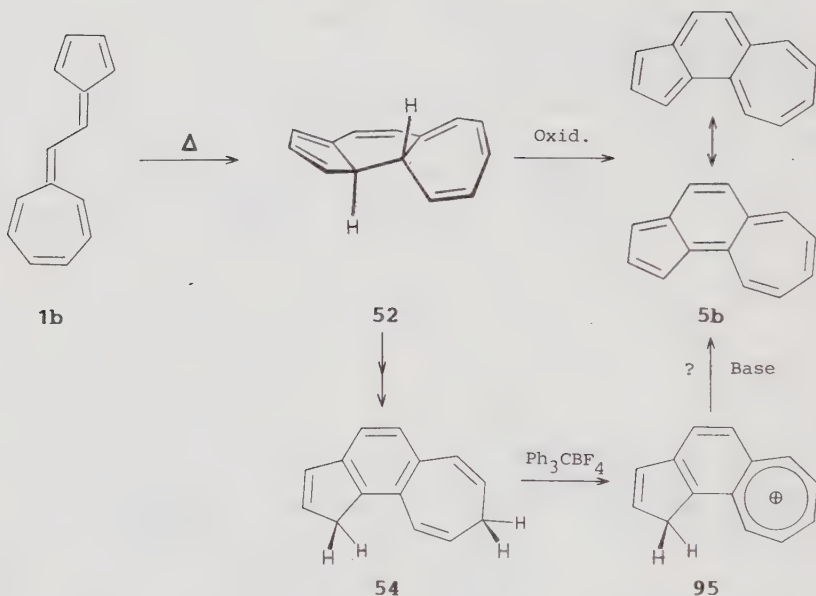
^b Für die beiden Kekuléstrukturen **5b'** und **5b''** wurden Resonanzenergien von 23 bzw. 29 kJ/mol berechnet.

Stabile Derivate **94** konnten von *H.-W. Schneider* ⁷⁶⁾ hergestellt werden. Dabei wurde von der Anellierung des Sesquifulvalengerüsts **92** durch α,ω -Cycloaddition Gebrauch gemacht. Die Cyangruppen sind dabei maßgebend für die Stabilität wie auch die vor

allem durch $^1\text{H-NMR}$ -Daten ⁷⁷⁾ belegte beträchtliche Polarität dieser Phenazulene.



Mit der Elektrocyclisierung des vinylogenen Sesquifulvalens ist der früher formulierte Zugang zum Phenazulengerüst realisiert. Prinzipiell war nur noch eine Dehydrierung notwendig. Hierzu boten sich die diversen an ähnlichen nichtklassischen Polyenen exerzierten Methoden der "einstufigen" ^{6,16a,46a,78)} bzw. "zweistufigen" Dehydrierung ^{6c,16a,46a,70,79)} an. Die direkte Dehydrierung sollte nur im nichtzugänglichen **52** eine Chance haben, wogegen die Bildung des Tropyliumsalzes **95** auch wegen der erwarteten Empfindlichkeit von **52** gegenüber *Lewis*-Säuren eher aus **54** erreichbar sein sollte. Hierzu sollte versucht werden, das bei der Cyclisierung intermediär auftretende "Dihydrophenazulen" **52** "in situ" direkt zu oxidieren bzw. ausgehend von **54** durch Hydrideliminierung das Tropyliumsalz **95** und daraus durch Deprotonierung den $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ -Kohlenwasserstoff **5b** zu erhalten. Im voraus sei erwähnt, daß hier nur von vororientierenden Versuchen berichtet werden kann.



Versuche zur direkten Oxidation von 64:

Die Abfangreaktion von 52 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zeigt, daß es als intermediär auftretende Spezies zu Reaktionen fähig ist. Thermolysiert man 1b in Gegenwart eines zehn- bis dreißigfachen Überschusses an Tetrabutylammoniumperchlorat (bei 60 °C)⁸⁰⁾, so läßt sich nur 54/55 praktisch quantitativ isolieren, was ausschließt, daß Phenazulen intermediär aufgetreten und unter den Reaktionsbedingungen möglicherweise zu polymeren Zersetzungsprodukten zerfallen ist. Gleiches läßt sich über Versuche sagen, bei denen Sauerstoff in die bei 80 °C gehaltene Lösung von 1b eingeblasen oder Iod-Spuren zugesetzt wurden.

Versuche zur Darstellung des Phenazulens über das Phenazulenium-tetrafluoroborat 107:

54 (mit 5% seines 1,6-Dihydroisomeren 55) reagiert unter konventionellen Bedingungen der Hydrideliminierung⁸¹⁾ mit äquimolaren Mengen Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in Methylenchlorid (oder CDCl_3 , $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$) bei 0 °C unter striktem Sauerstoff-

und Feuchtigkeitsausschluß zu **95**. Letzteres ist nur in verdünnter Lösung stabil und polymerisiert spontan bei dem Versuch, das Salz durch Einengen der Lösung oder Zugabe von Ether zur Kristallisation zu bringen, sodaß es bislang nur im Gemisch mit Triphenylmethan ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnte.

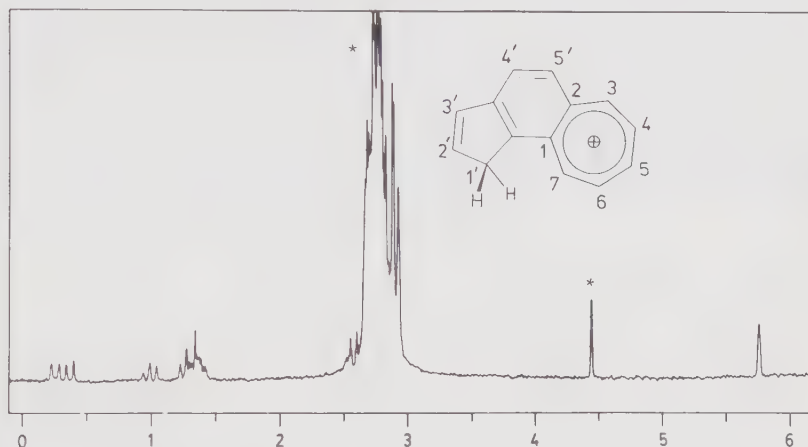


Abb. 23. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$) von **95**
(im Gemisch mit Ph_3CH (*))

$\tau = 0.28$ (d, 3-H (7-H)), 0.37 (d, 7-H (3-H)), 0.99 (dd, 5-H), $1.3-1.45$ (4-, 6-H), 2.53 (st.d, 2'-H (3'-H)), 2.61 (st.d, 3'-H (2'-H)), 5.79 (br.s, 1'-H)
 $J_{3,4(6,7)} = 10.2$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{5,6} = 9.0$, $J_{6,7(3,4)} = 10.8$, $J_{1',2'} = 1.5$,
 $J_{1',3'} = 1.5$, $J_{2',3'} = 5.6$ Hz.

Lage und Multiplizität der beobachteten Signale (die Absorptionen der Protonen 4'-, 5'-H sind von den Signalen des Triphenylmethans verdeckt) lassen in Verbindung mit den von Benzotropylum-Salzen ⁸²⁾ und **93** ⁷⁶⁾ her bekannten Werten keinen Zweifel an der Struktur **95**, der konjugaten Säure des Phenazulens.

Vielversprechend verlaufen die Deprotonierungsversuche. Nach Zugabe einer verdünnten Lösung von **95** (im Gemisch mit Triphenylmethan) zu einer bei +20 bis -60 °C gehaltenen Lösung von überschüssigem Diazabicyclononen (DBN) ⁸³⁾ *) entsteht praktisch mo-

*) Bei Verwendung von Pyridin oder Triethylamin als Base fallen nur polymere Materialien an.

mentan ein tiefblaues Produkt, das sich bei +20 °C innerhalb weniger Minuten (Farbaufhellung) zersetzt, unterhalb -60 °C jedoch mehrere Tage stabil ist. Die hohe Zersetzlichkeit dieser Verbindung hat erste Isolierungsversuche vereitelt.

Das qualitativ registrierte Elektronenspektrum (Abb. 24) zeigt bei 640, 403 und 380 nm die intensivsten Maxima; die längstwelligsten strukturierten Ausläufer (Maxima bei 849 und 770 nm) reichen bis 900 nm. Die Rechnungen von R. Zahradník (SCF-Verfahren (PPP)) ^{69x)} schließen nicht aus, daß es sich bei dieser instabilen, tiefblauen Verbindung um das Phenazulen **5b** handelt.

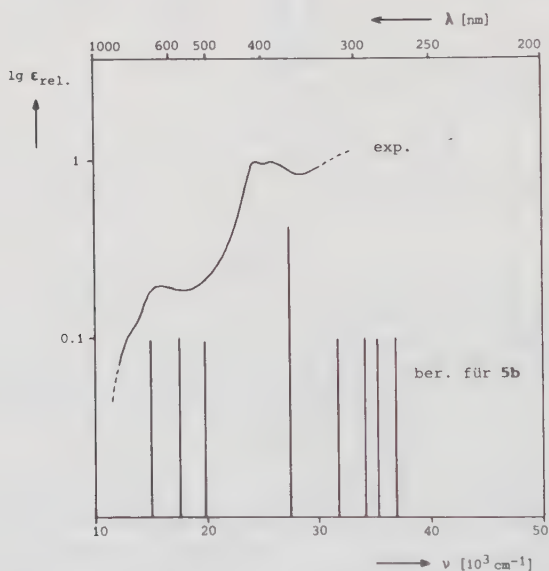
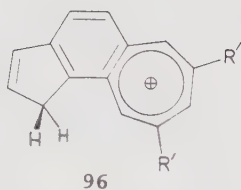
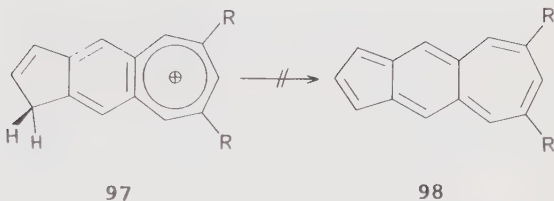


Abb. 24. Vergleich des Elektronenspektrums der aus **95** erhaltenen Verbindung mit den für **5b** berechneten Werten ^{75c)}

D.J. Bertelli hatte bei der Einwirkung von Triethylamin auf die substituierten Phenazulenium-Ionen **96** nur Polymermaterial gewonnen ⁸⁴⁾. Auch aus dem Anthrazulenium-Ion **97a** ⁸⁵⁾ sowie seinen Derivaten **97b,c** ⁸⁶⁾ konnten mit Triethylamin die entsprechenden Anthrazulene **98** nicht isoliert werden (höhermolekulare Produkte).



$R' = \text{CH}_3, \text{Ph}$



a : $R = \text{H}$, **b** : $R = \text{CH}_3$, **c** : $R = \text{Ph}$

Versuche zur Isolierung und Charakterisierung von **95** und der daraus mit Diazabicyclononen erhältlichen, tiefblauen Verbindung werden von A. Beck weitergeführt ⁸⁷⁾.

4. Experimenteller Teil

Benutzte Geräte und allgemeine Hinweise siehe experimenteller Teil zu Teil I (Seite 103).

3-(Cyclopentadien-1'-yliden)-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en (**12**):

Das Reaktionsgemisch aus 60 ml 5proz. methanolischer KOH-Lösung (53 mmol KOH), 3.3 g (50 mmol) frisch dest. Cyclopentadien und 0.53 g (5 mmol) Tricycloheptenon **11** wird 12 h bei 0 °C gerührt. Nach Zusatz von 300 ml Eiswasser extrahiert man mit Ether und chromatographiert den nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 40/2 cm, 90 g, Pentan/Ether 9:1): nach dimerem Cyclopentadien eluiert man in der zweiten Fraktion 0.33 g (43 %) **12**, aus Pentan orangefarbene Plättchen, Schmp. 86 °C (Zers.). **12** polymerisiert bei 20 °C innerhalb weniger Stunden; es ist bei -30 °C unter Licht- und Luftausschluß mehrere Wochen beständig.

UV (*iso*-Octan): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 396 (sh, 340), 351 (sh, 12500), 337 (25600), 325 (27300), 312 (sh, 20300), 297 nm (sh, 10400); $\epsilon_{210} = 6300$.-

IR (KBr): 3100, 3085, 3070, 3050, 3020, 2910 (C-H), 1601, 1580 (C=C), 1450, 1395, 1361, 1115, 1104, 1078, 984, 893, 838, 770, 741, 685, 610 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.55 - 3.9$ (m, 4-,5-H und 2'-,3'-,4'-,5'-H), 6.63 (m, 2-H), 7.34 (dd, 1-,7-H), 7.60 (m, 6-H);

(C_6H_6): $\tau = 3.46$ (m, 2'-,3'-,4'-,5'-H), 3.78 (ddd, 4-H), 4.12 (dd, 5-H), 6.90 (m, 2-H), 7.84 (dd, 1-,7-H), 8.10 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 142.5$ (C-1'), 141.3 (C-3), 136.7 (C-5), 131.9 (C-3' (C-4')), 130.2 (C-4' (C-3')), 120.5 (C-4), 119.6 (C-2' (C-5')), 119.2 (C-5' (C-2')), 41.0 (C-2), 34.4 (C-6), 17.9 ppm (C-1,-7).-

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (154.2) Ber. C 93.46 H 6.54
Gef. C 93.20 H 6.72

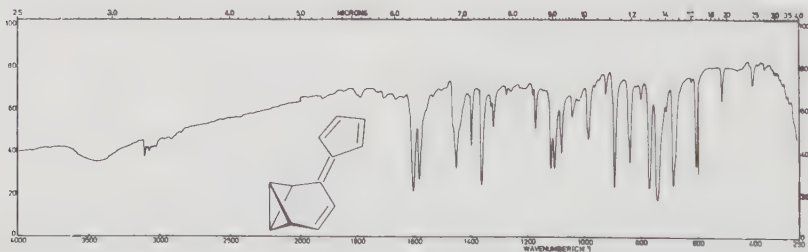


Abb. 25. IR-Spektrum von **12** (KBr)

3-(2',3'-Dimethoxycarbonyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien-7'-yliden)-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en (**19**):

Die Lösung von 154 mg (1 mmol) **12** in 1.4 g (10 mmol) ADM wird 1 h auf 80 °C erhitzt. Nach Entfernen von überschüssigem ADM im Vakuum chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel (40/2 cm, 50

g, Benzol/Essigester 9:1). Nach restlichem ADM wird ein Öl eluiert, das aus wenig Methanol bei 0 °C kristallisiert: 210 mg (71 %) farblose Nadeln, Schmp. 146 °C.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 278 (sh, 8470), 267 (15200), 256 nm (15800).-

IR (KBr): 3100, 3080, 3035, 3000, 2950, 2840 (C-H), 1725, 1700 (C=O), 1676, 1625 (C=C), 1548, 1435, 1326, 1318, 1290, 1260, 1221, 1173, 1092, 1042, 1000, 927, 847, 743, 733, 724 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 3.00 (m, 5'-,6'-H), 4.17 (dd, 5-H), 4.41 (ddd, 4-H), 5.53 (m, 1'-,4'-H), 6.21 (s, CH_3), 6.23 (s, CH_3), 7.20 (m, 2-H), 7.72 (m, 6-H), 7.89 (m, 1-, 7-H); $J_{1,2} = 2.4$, $J_{1,6} = 2.4$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,7} = 2.4$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.0$, $J_{6,7} = 2.4$ Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (45.3 MHz, CDCl_3): δ = 164.7 (C-7'), 162.1 (CO), 162.1 (CO), 151.7 (C-2' (C-3')), 151.6 (C-3' (C-2')), 142.4 (C-5' (C-6')), 142.3 (C-6' (C-5')), 128.0 (C-5), 117.2 (C-4), 102.3 (C-3), 52.4 (C-1' (C-4')), 52.3 (C-4' (C-1')), 52.0 (CH_3), 52.0 (CH_3), 37.8 (C-2), 33.4 (C-6), 7.3 (C-1 (C-7')), 7.2 ppm (C-7 (C-1)).-

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44
Gef. C 72.90 H 5.39

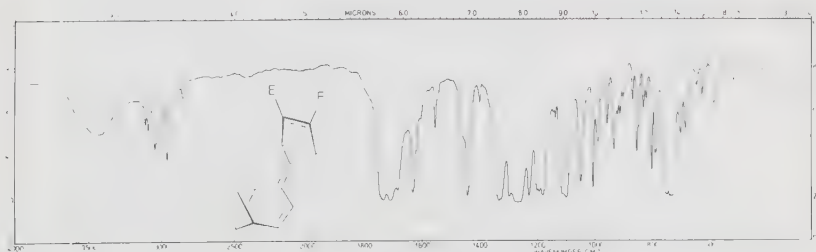


Abb. 26. IR-Spektrum von **19** (KBr)

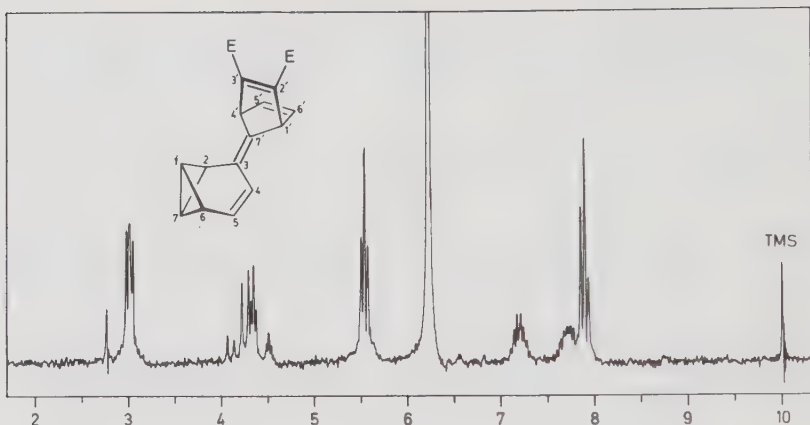


Abb. 27. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **19**

Metallkatalysierte Isomerisierung von **12**: Sesquifulvalen **3b**:

Die Lösung von 15.4 mg (0.1 mmol) **12** in 100 ml wasserfreiem Ether wird nach Zusatz von 1 mg (5 μmol) Silbertetrafluoroborat ca. 2 h bei 0°C gerührt. Ist **12** lt. UV-Kontrolle (s. Abb. 28) vollständig umgesetzt, wird die Lösung bei -20°C (Kühlmantelsäule) über Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 10/5 cm, 70 g, Pentan) filtriert: ca. 14 mg (ca. 90 %) reines **3b** in Ether/Pentan.

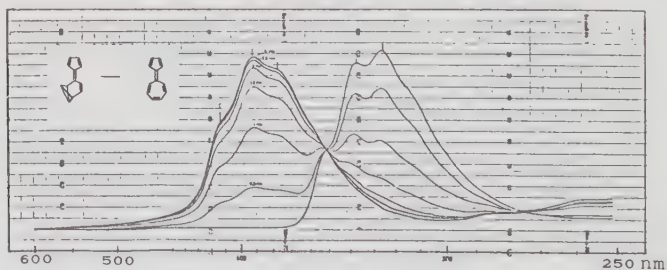


Abb. 28. UV/VIS-spektroskopische Kontrolle der Ag^+ -katalysierten Reaktion **12** $\rightarrow$ **3b** in *iso*-Octan.

Photolyse von **12**: Sesquifulvalen **3b**:

Die Lösung von 540 mg (3.5 mmol) **12** in 300 ml Ether wird ca. 3 h bei -60°C belichtet (Pyrex-Filter). Man erhält eine Lösung von praktisch reinem **3b** (ca. 530 mg (Ausbeute 97 %; Polymergehalt 3 %) (Ausbeutebestimmung: UV-spektroskopisch)).

Silberkatalysierte Isomerisierung von **19**:

7-(Cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yliden)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**20**):

Die Lösung von 148 mg (0.5 mmol) **19** in 50 ml wasserfreiem Ether wird nach Zusatz von 4 mg (0.02 mmol) Silbertetrafluoroborat (wasserfrei) 2 h bei 0°C gerührt und nach vorsichtigem Einengen (Badtemperatur $< 20^{\circ}\text{C}$) auf ca. 5 ml über eine kurze Aluminiumoxidsäule (basisch, Akt-Stufe III, 10/2 cm, 25 g, Ether/Pentan 9:1) filtriert. Dabei erhält man in der roten Fraktion 91 mg (46 %) (Auswaage des nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden polymerisierten Öls) **20**, das nur in sehr verdünnter Lösung beständig ist (eine ca. 10^{-3} M Lösung läßt sich bei 20°C ca. 10 h, bei -35°C ca. 1 Monat unzersetzt aufbewahren).

Wegen seiner Instabilität konnte eine Konzentrierung der Lösung zur Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums (auch FT-Technik) nicht erreicht werden; **20** wird nur UV-spektroskopisch charakterisiert.

UV (Ether/Pentan 9:1): λ_{max} (ϵ_{rel}) = 614 (1), 563 (5), 515 (sh, 11), 473 (sh, 20), 439 (sh, 32), 407 (sh, 45), 360 (68), 290 (sh, 1130), 280 (1270), 268 (sh, 1150), 259 (sh, 1040), 223 nm (2260).-

8-Formyl-3-methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**13**):
(2-(Tetracyclo[3.2.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-ethan-1-al)

Zu der stetig gerührten Lösung von 20.2 g (0.2 mol) Diisopropylamin in 150 ml wasserfreiem Ether werden bei -78°C 118 ml einer 1.7 M etherischen Methyllithium-Lösung ($\hat{=}$ 0.2 mol CH_3Li) und nach

anschließendem Erwärmen auf 0 °C die Lösung von 25.0 g (0.2 mol) Ethylidencyclohexylamin in 100 ml wasserfreiem Ether langsam zutropft. Nach 15 min kühlt man wieder auf -78 °C ab, tropft die Lösung von 14.3 g (135 mmol) **10** in 100 ml wasserfreiem Ether so langsam zu, daß kein Niederschlag bestehen bleibt, rührt weitere 2 h bei 20 °C und versetzt mit 1.4 l Eiswasser. Nach Abtrennen der organischen Phase und zweimaligem Extrahieren mit je 150 ml Ether werden die das Carbinol **21** enthaltenden Etherphasen vereinigt und sorgfältig mit Na₂SO₄ getrocknet. **21** kann weder durch Destillation bzw. Chromatographie unzersetzt gereinigt, noch zur Kristallisation gebracht werden.

Die Lösung von **21** wird nach Zusatz von ca. 280 g Molekularsieb (Perlform, 3 - 4 Å) bei 20 °C gerührt, wobei die Dehydratisierung lt. ¹H-NMR-Kontrolle nach 3 - 4 d beendet ist. Das ebenfalls nicht rein isolierbare Aldimin **22** wird in Lösung weiterverarbeitet.

Die etherische Lösung von **22** wird nach Abtrennen des Molekularsiebs auf ca. 150 ml eingeeengt und an einer kurzen Kieselgelsäule (40/7 cm, 550 g, Ether) chromatographiert; dabei wird der nach Spaltung des Aldimins **22** entstandene Aldehyd **13** (zusammen mit wenig **10**) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man bei der anschließenden Destillation im Vakuum zuerst geringe Mengen (0.43 g (3 %)) **10** (Sdp. 30 °C/0.1 mbar) und danach 12.1 g (70 % bezogen auf umgesetztes **10**) **13** (Sdp. 67 °C/0.1 mbar); aus Petroleum (30 °C - 50 °C) bei -30 °C lange, farblose Nadeln, Schmp. 52 °C.

21:

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.05 (t, 1'-H), 6.33 (br.s, OH), 7.01 (m, 1"-H), 7.28 (d, 2'-H), 7.95 - 9.1 (m, 6 Quadricyclan-H und 10 Cyclohexan-H); J_{1',2'} = 4.2 Hz.-

22:

¹H-NMR (CCl₄): τ = 1.93 (d, 9-H), 3.75 (d, 8-H), 6.75 - 7.5 (m, 1'-H), 7.9 - 9.2 (m, 6-Quadricyclan-H und 10 Cyclohexan-H); J_{8,9} = 9.0 Hz.-

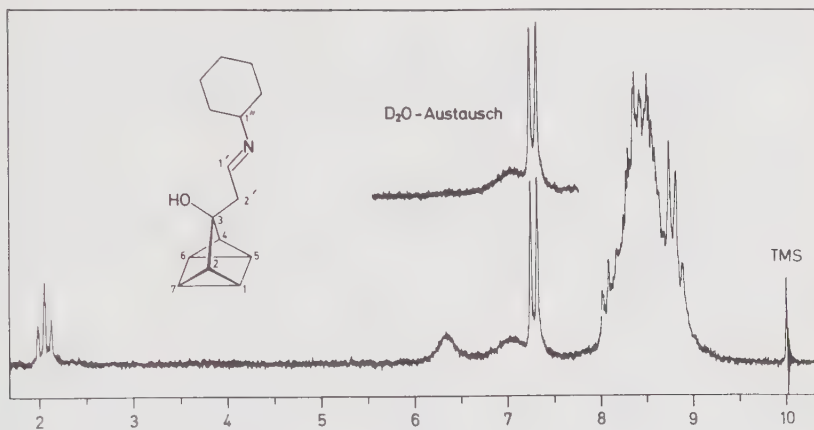


Abb. 29. ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4) von **21**

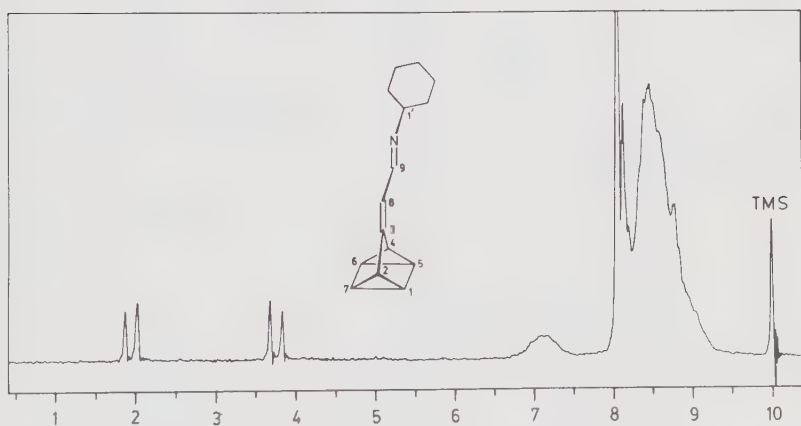


Abb. 30. ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4) von **22**

13:

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 313 (sh, 275), 247 nm (24000).-

IR (CCl_4): 3080 (C-H), 2825, 2760, 2720 (Aldehyd-C-H), 1677 (C=O),
1654, 1622 (C=C), 1398, 1232, 1167, 1104, 1070, 901,
873, 859 cm^{-1} ; zusätzliche Banden in KBr: 802, 743 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, $\text{CCl}_4 + 5\% \text{CDCl}_3$): $\tau = 0.22$ (d, Formyl-H), 3.72 (d, 8-H), 7.71 (m, 4-H), 7.82 (m, 5-,6-H (1-,7-H)), 7.88 (m, 1-,7-H (5-,6-H)), 8.27 (m, 2-H); $J_{4,8} = 0.7$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 8.0 \text{ Hz.}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 191.4$ (CO), 177.4 (C-3), 121.1 (C-8), 27.4 (C-4), 21.8 (C-1,-7 (C-5,-6)), 21.5 (C-2), 20.4 ppm (C-5,-6 (C-1,-7)).-

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10
Gef. C 81.84 H 6.06

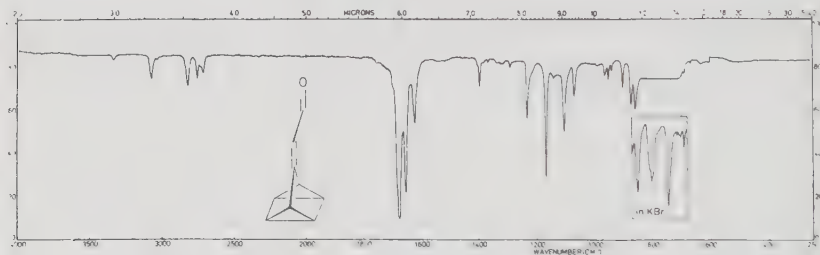


Abb. 31. IR-Spektrum von **13** (CCl_4)

Kinetik ($[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$; Nitromethan): **13** $\rightarrow$ **14a,b**+**23a,b**+**16**

$t_{1/2}$ (120 °C) = 48.6 min
 $t_{1/2}$ (130 °C) = 26.6 min
 $t_{1/2}$ (140 °C) = 12.0 min
 $t_{1/2}$ (150 °C) = 5.6 min.

$E_a = 110.1 \pm 2.1 \text{ kJ/mol}$ $\lg A = 10.9$

$\Delta H^\ddagger = 106.3 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S^\ddagger = -47.7 \pm 10.0 \text{ J/mol}\cdot\text{grad}$

Thermolyse von 8-Formyl-methylenquadricyclan (**13**):

E-8-Formyl-3-methylenetricyclo[4.1.0.O^{2,7}]hept-4-en (**14a**) und

Z-8-Formyl-3-methylenetricyclo[4.1.0.O^{2,7}]hept-4-en (**14b**)

(*E*- bzw. *Z*-2-(Tricyclo[4.1.0.O^{2,7}]hept-4-en-3-yliden)-ethan-1-al);

8-Formyl-1-methylen cyclohepta-2,4,6-trien (**16**)

(2-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yliden)-ethan-1-al) und

E-8-Formyl-2-methylenbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**23a**) und

Z-8-Formyl-2-methylenbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**23b**)

(*E*- bzw. *Z*-2-(Bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-yliden)-ethan-1-al):

Die O₂-freie Lösung von 10.8 g (60 mmol) **13** in 300 ml mit bas. Aluminiumoxid behandeltem wasserfreien Acetonitril wird im Bombenrohr 3 h bei 130 °C gehalten (danach ist kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar). Die Chromatographie (Kieselgel, 80/5 cm, 550 g, Ether/Pentan 1:1) des nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden roten Öls (Polymeranteil 2.81 g (26 %)) liefert in der ersten Fraktion 2.27 g (21 %) eines Gemisches der *E/Z*-isomeren Aldehyde **23a** und **23b** (Verhältnis 1:1; Sdp. 65 - 68 °C/0.07 mbar), in der zweiten Fraktion 5.29 g (49 %) eines 1:1-Gemisches der *E/Z*-isomeren Aldehyde **14a** und **14b** (Sdp. 68 - 70 °C/0.07 mbar) und in der dritten, roten Fraktion 0.43 g (4 %) **16**.

14a,b:

UV (Ethanol) (Gemisch): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 380 (1050), 307 \text{ nm} (12300)$;
Absorptionsbeginn bei ca. 500 nm.-

IR (CCl₄) (Gemisch): $\tau = 3030, 2830, 2730 \text{ (C-H)}, 1750 \text{ (C=O)}, 1665$
 $1613 \text{ (C=C)}, 1144, 1106, 1097 \text{ cm}^{-1}$.-

¹H-NMR (180 MHz, C₆D₆) (*E*-Isomer **14a**): $\tau = 0.09 \text{ (d, Formyl-H)}, 3.80$
 $\text{(st.d, 4-H)}, 4.18 \text{ (ddd, 5-H)}, 4.35 \text{ (st.d, 8-H)}, 7.79 \text{ (m, 2-H)}, 7.84 \text{ (dd, 1-,7-H)}, 8.23 \text{ (m, 6-H)}$; $J_{1,2} = J_{2,7} =$
 $2.3, J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3, J_{2,4} = 1.2, J_{2,6} = 4.0, J_{4,5} =$
 $9.5, J_{4,6} = 1.2, J_{4,8} = 1.2, J_{5,6} = 4.9, J_{5,8} = 1.4,$
 $J_{8,\text{Formyl-H}} = 8.0 \text{ Hz}$.-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, C_6D_6) (Z-Isomer **14b**): $\tau = 0.14$ (d, Formyl-H), 4.19 (dd, 5-H), 4.35 (d, 8-H), 4.69 (ddd, 4-H), 6.67 (m, 2-H), 7.79 (dd, 1-,7-H), 8.16 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,4} = 1.4$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{2,8} = 1.3$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{4,6} = 1.4$, $J_{5,6} = 4.9$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 8.0$ Hz.-

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (Gemisch) (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10

Gef. C 81.62 H 6.01

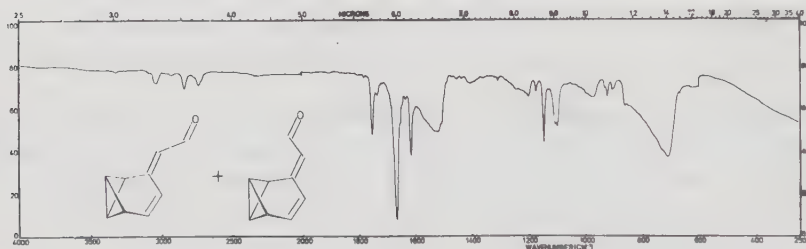


Abb. 32. IR-Spektrum von **14a,b** (Gemisch) (CCl_4)

23a,b:

UV (Ethanol) (Gemisch): λ_{max} (ϵ) = 296 nm (14800); Absorptionsbeginn bei ca. 450 nm.-

IR (Film) (Gemisch): 3120, 3045, 2925, 2825, 2740 (C-H), 1663, 1612, 1582, 1550 (C=C), 1398, 1260, 1175, 1111, 1062, 860, 781, 720 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) (E-Isomer **23a**): $\tau = 0.19$ (d, Formyl-H), 2.99 (st.d, 3-H), 3.35 (st.d, 4-H), 3.65 - 3.8 (m, 5-,6-H), 4.24 (st.d, 8-H), 6.1 - 6.25 (m, 1-,5-H); $J_{3,4} = 5.8$, $J_{3,8} = 1.5$, $J_{4,5} = 2.5$, $J_{4,8} = 0.6$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 7.5$ Hz.-

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) (Z-Isomer **23b**): $\tau = 0.28$ (d, Formyl-H), 3.44 (dd, 4-H), 3.65 - 3.8 (m, 5-,6-H), 3.82 (dd, 3-H), 4.16 (dd, 8-H), 5.75 (m, 1-H), 6.05 (m, 5-H); $J_{1,8} = 2.2$, $J_{3,4} = 5.2$, $J_{3,5} = 2.2$, $J_{4,5} = 2.5$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 7.5$ Hz.-

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (Gemisch) (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10

Gef. C 81.86 H 5.89

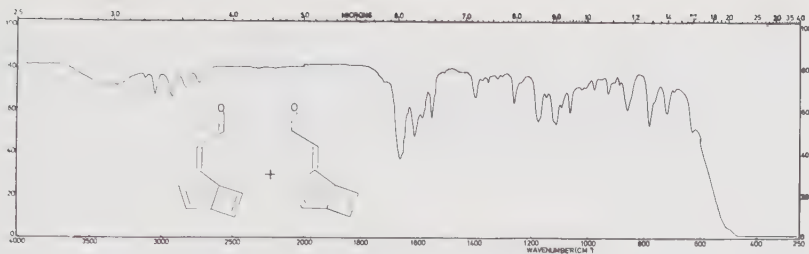


Abb. 33. IR-Spektrum von **23a,b** (Gemisch) (Film)

Die spektroskopischen Daten von **16** stimmen mit den Literaturwerten (s. auch Abb. 41, S. 258) überein.

Vinylogisierung von **11** zu **14a,b**:

Zu der bei -78°C gerührten etherischen Lösung von 4.72 g (36 mmol) Ethylidencyclohexylamin-Lithium (wie bei der Darstellung von **13** beschrieben hergestellt aus 3.64 g Diisopropylamin, 21.5 ml 1.7 M etherischer Methyllithium-Lösung und 4.50 g Ethylidencyclohexylamin in insgesamt 70 ml wasserfreiem Ether) tropft man die Lösung von 2.54 g (24 mmol) **11** in 20 ml wasserfreiem Ether so langsam zu, daß kein Niederschlag bestehen bleibt. Nach dem Erwärmen auf 0°C rührt man die Reaktionsmischung 2 h bei 20°C , hydrolysiert anschließend mit 250 ml Eiswasser, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml Ether und trocknet die das Carbinol enthaltenden vereinigten organischen Phasen sorgfältig mit Natriumsulfat.

24 kann weder durch Destillation oder Chromatographie unzersetzt gereinigt, noch zur Kristallisation gebracht werden.

Die Lösung von **24** wird über 50 g Molekularsieb (Perlform, $4\text{ \AA}$) bei 20°C gerührt, wobei die Dehydratisierung lt. $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle (Verschwinden des $1'\text{-H-Tripletts}$ von **24** bei $\tau = 2.33$) nach 3 d beendet ist. Die entstandenen *E/Z*-Isomere **25a,b** können durch keine Operation von regeneriertem **11** abgetrennt und nicht zur Kristallisation gebracht werden. Zur Freisetzung von **14a,b** wird das

Molekularsieb abfiltriert, die etherische Lösung auf ca. 25 ml eingengt und an einer kurzen Kieselgelsäule (30/4 cm, 130 g, Ether) chromatographiert. Nach 890 mg (35 %) **11** werden die durch Spaltung der Aldimine entstandenen Aldehyde **14a,b** eluiert und im Vakuum (0.1 mbar) destilliert: 1.34 g (70 %) **14a,b** (1:1-Gemisch).

24:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.33$ (t, $1'\text{-H}$), 4.17 (m, 5-H), 4.90 (m, 4-H), 6.8 - 7.5 (m, $1''\text{-H}$ und OH), 7.67 (d, $2'\text{-H}$), 8.0 - 9.0 (m, 1-,2-,6-,7-H und Cyclohexan-H); $J_{1',2'} = 4.5$, $J_{4,5} = 9.5$ Hz.-

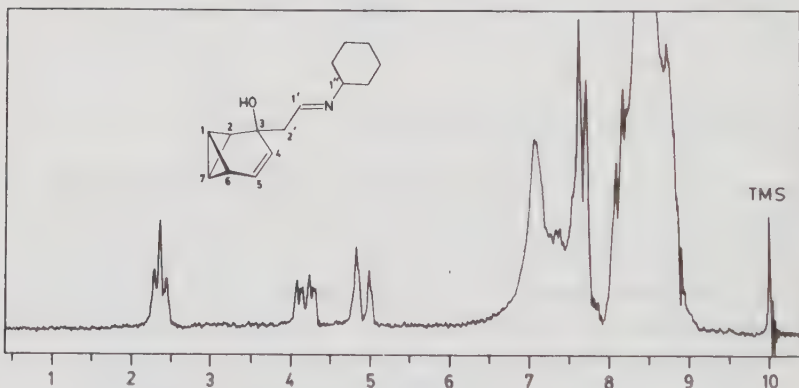


Abb. 34. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) von **24**

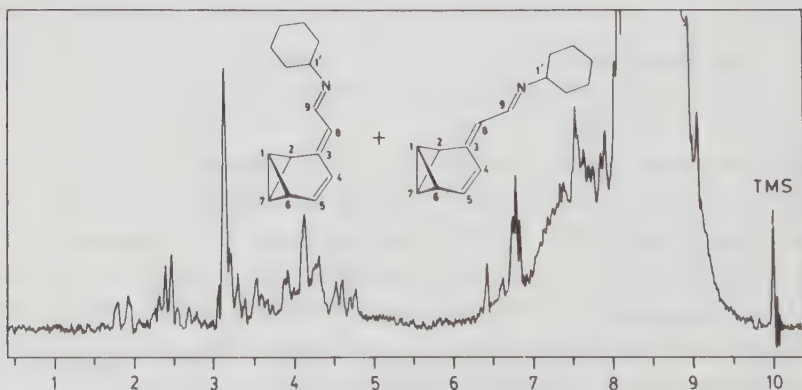


Abb. 35. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) von **25a,b**

25a,b:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): In dem komplexen Spektrum ist eine Zuordnung der Signale zu Protonen von **25a,b** nicht möglich.

Belichtung von 14a,b zu 16:

Die Lösung von 132 mg (1.0 mmol) **14a,b** in 300 ml wasserfreiem Aceton (Ether) wird ca. 60 min (100 min) mit pyrexgefiltertem Licht bei -40°C belichtet. Die Chromatographie an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 10/2 cm, 25 g, Ether/Pentan 9:1) liefert ca. 120 - 123 mg (91 - 93 %) **16**.

Silberkatalysierte Umlagerung der Aldehyde 14a,b:

Die Lösung von 132 mg (1.0 mmol) eines Gemisches der Aldehyde **14a,b** in 50 ml wasserfreiem Ether wird unter Zusatz von 10 mg (0.05 mmol) Silbertetrafluoroborat (wasserfrei) 2 h bei 20°C gerührt und nach Einengen auf ca. 10 ml über eine kurze Aluminiumoxidsäule (basisch, Akt.-Stufe III, 10/2 cm, 25 g, Ether/Pentan 9:1) filtriert: 170 mg (94 %) **16**.

E-8-(1'-Methylencyclopenta-2',4'-dien-6'-yl)-3-methylentricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en (**15a**) und
Z-8-(1'-Methylencyclopenta-2',4'-dien-6'-yl)-3-methylentricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en (**15b**):

Zu der bei 0°C gerührten Lösung von 7.92 g (120 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 800 ml einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung (5proz; 0.71 mol KOH) wird innerhalb von 3 h die Lösung von 5.29 g (40 mmol) **14a,b** (1:1-Gemisch) in 150 ml wasserfreiem Methanol zugetropft; nach weiteren 1 1/2 h setzt man 2.4 l Eiswasser zu, extrahiert mit Pentan und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 60/5 cm, 800 g, Ether/Pentan 1:9): Nach dimerem Cyclopentadien eluiert

man gemeinsam die *E/Z*-Isomere **15a** und **15b** (1:1-Gemisch) (gelbes Öl; aus Pentan bei -35°C 5.76 g (80 %) rote Kristalle (Schmp. $50 - 60^{\circ}\text{C}$ (Zers.)). Eine Trennung der Isomere ist weder durch chromatographische Verfahren (Säulen-, Schichtplatten- bzw. Gaschromatographie), noch durch fraktionierte Kristallisation möglich.

UV (Pentan) (Gemisch): λ_{max} (ϵ) = 430 (sh, 860), 387 (sh, 17800), 370 (51000), 355 (49400), 330 nm (25300); Absorptionsbeginn bei ca. 600 nm;

(Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 455 (sh, 1010), 373 (50700), 359 (43900), 330 nm (sh, 20300); Absorptionsbeginn bei ca. 600 nm.-

IR (KBr) (Gemisch): 3100, 3060 (C-H), 1635, 1620, 1602, 1573 (C=C), 1450, 1362, 1172, 1102, 1080, 985, 896, 771, 744, 610 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) (*E*-Isomer **15a**): τ = 2.87 (st.d, 6'-H), 3.4 - 3.6 (m, 2'-,3'-,4'-,5'-H und 8-H), 3.71 (st.d, 4-H), 3.83 (ddd, 5-H), 7.11 (m, 2-H), 7.37 (dd, 1-,7-H), 7.5 - 7.6 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.4$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.4$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{4,8} = 1.0$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{5,8} = 1.5$, $J_{8,6'} = 12.5$ Hz.-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) (*Z*-Isomer **15b**): τ = 2.87 (st.d, 6'-H), 3.4 - 3.6 (m, 2'-,3'-,4'-,5'-H und 8-H), 3.90 (dd, 5-H), 4.24 (ddd, 4-H), 6.58 (m, 2-H), 7.39 (dd, 1-,7-H), 7.5 - 7.6 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.4$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.4$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{2,8} = 1.0$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{8,6'} = 12.5$ Hz.-

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (Gemisch) (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71
Gef. C 93.32 H 6.61

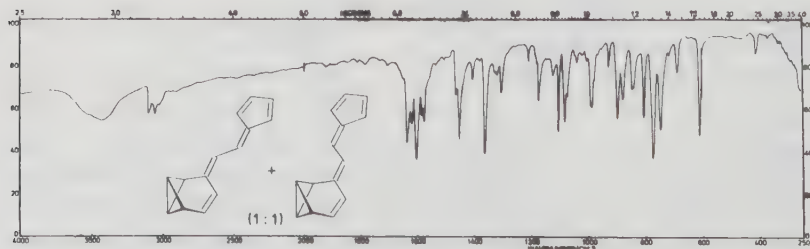


Abb. 36. IR-Spektrum von **15a,b** (KBr)

Darstellung des vinylogen Sesquifulvalens:

8-(1'-Methylencyclopenta-2',4'-dien-6'-yl)-1-methylencyclohepta-2,4,6-trien (8-Fulvenyl-heptafulven, Sesquifulvadien) (**1b**):

Belichtung von **15a,b**:

Die Lösung von 360 mg (2.0 mmol) **15a,b** in 300 ml Pentan wird bei - 40 °C bis zum vollständigen Umsatz belichtet (Pyrex-Filter; ca. 4 h). Nach vorsichtigem Einengen (Badtemperatur < 25 °C) auf ca. 10 ml (zum Lösen des evtl. ausgefallenen Niederschlags wenig Ether zugeben) chromatographiert man an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 10/2 cm, 15 g, Ether/Pentan 1:9). Aus dem auf 20 ml konzentrierten Eluat kristallisieren bei -78 °C 200 mg (55 %, Rest: Polymere) **1b** in Form tief braunvioletter Plättchen mit metallischem Oberflächenglanz, Schmp. 130 °C (bei schnellem (5 s) Aufheizen) unter Zers. und teilweiser Cyclisierung.

Ausgehend von 360 mg (2.0 mmol) **15a,b** lassen sich bei Verwendung eins UVW-55-Filters (Wertheim, Durchlässigkeit 310 nm - 380 nm) nach ca. 8 h (Totalumsatz) 245 mg (68 %, Rest: Polymere) **1b** isolieren.

Bricht man die Photolyse (mit UVW-55-Filter) nach 3 h ab (50 % Umsatz) und chromatographiert nach Einengen an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 60/2.5 cm, 120 g, Pentan), so eluiert man nach unumgesetztem **15a,b** (180 mg (50 %)) 150 mg (85 % bezogen auf Umsatz) **1b**.

Silberkatalysierte Isomerisierung von **15a,b**:

Die Lösung von 5.40 g (30 mmol) **15a,b** (1:1-Gemisch) in 300 ml wasserfreiem Ether wird unter Zusatz von 292 mg (1.5 mmol $\hat{=}$ 5 mol-%) Silbertetrafluoroborat (wasserfrei) 5 - 10 h (DC-Kontrolle) bei 20 °C gerührt. Anschließend filtriert man über eine kurze Aluminiumoxidsäule (basisch, Akt.-Stufe III, 40/5 cm, 550 g, Ether), entfernt vorsichtig das Lösungsmittel im Vakuum (Badtem-

peratur < 25 °C) und löst den mit 500 ml Pentan versetzten Rückstand durch Zugabe von möglichst wenig Ether gerade wieder auf. Nach Abkühlen auf -78 °C kristallisieren 4.70 g (87 %) **1b**.

UV (Isooctan): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 450 (sh, 21000), 424 (41000), 414 (41000), 390 (sh, 26500), 343 (sh, 5080), 327 (3690), 302 (sh, 3630), 283 (sh, 4640), 271 (5390), 260 (sh, 5110), 220 nm (15700); Absorptionsbeginn bei ca. 800 nm ($\epsilon_{500} = 1050$, $\epsilon_{600} = 300$, $\epsilon_{800} = 11$);

(Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 427 nm (43500);

(Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 430 nm (41500).-

IR (KBr): 3095, 3055, 3020, 2920 (C-H), 1583, 1570, 1540, 1527 (C=C), 1451, 1427, 1360, 1250, 1221, 1074, 983, 920, 900, 875, 754, 616, 532 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, C_6D_6): $\tau = 3.23$ (d, 6'-H), 3.36 (m, 2'-H (3'-H)), 3.40 (m, 3'-H (2'-H)), 3.47 (m, 4'-H), 3.69 (m, 5'-H), 3.89 (st.d, 2-H), 3.97 (d, 8-H), 4.36 (st.d, 7-H), 4.57 - 4.70 (m, 4-H und 5-H), 4.70 - 4.88 (m, 3-H und 6-H); $J_{2,3} = 11.4$, $J_{6,7} = 11.4$, $J_{8,6'} = 12.8$, $J_{2',3'} = 4.9$, $J_{2',4'} = 1.8$, $J_{3',4'} = 1.8$, $J_{3',5'} = 1.8$, $J_{4',5'} = 4.9$ Hz;

(180 MHz, CCl_4): $\tau = 3.28$ (d, 6'-H), 3.57 (st.d, 2-H), 3.72 - 3.80 (m, 2'-H und 3'-H), 3.85 (m, 4'-H), 4.01 (st.d, 7'-H), 4.05 (d, 8-H), 4.10 (m, 5'-H), 4.28 - 4.55 (m, 3-, 4-, 5-, 6-H);

(180 MHz, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$): $\tau = 2.94$ (d, 6'-H), 3.32 (st.d, 2-H), 3.51 (m, 3'-H), 3.58 (m, 2'-H), 3.69 (m, 4'-H), 3.76 (st.d, 7-H), 3.79 (d, 8-H), 3.87 (m, 5'-H), 4.03 - 4.26 (m, 3-, 4-, 5-, 6-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (45.3 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 147.2$ (s), 144.9 (s), 142.6 (d), 134.6 (d), 133.6 (d), 133.6 (d), 132.9 (d), 132.3 (d), 132.1 (d), 131.2 (d), 130.2 (d), 125.8 (d), 123.0 (d), 118.3 (d).-

MS (70 eV, Probertemperatur: 35 °C): $m/e = 181$ ($M^+ + H$, 8 %),
 180 (M^+ , 63 %), 179 ($M^+ - H$, 100 %), 178 ($M^+ - 2H$,
 73 %), 177 ($M^+ - 3H$, 11 %), 176 ($M^+ - 4H$, 11 %), 166
 (6 %), 165 ($M^+ - CH_3$, 40 %), 153 (5 %), 152 ($M^+ - C_2H_4$,
 13 %), 151 (7 %), 89 (14 %), 76 (12 %), 63 (5 %).-

$C_{14}H_{12}$ (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71
 Gef. C 93.38 H 6.60

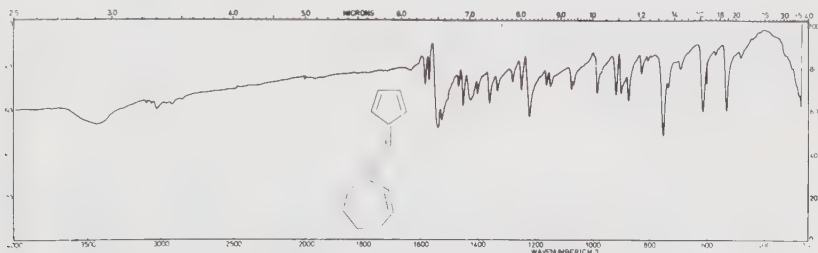


Abb. 37. IR-Spektrum von **1b** (KBr)

Kinetik (C_6D_6 ; Cyclohexan): **1b** $\rightarrow$ **54+55**

$t_{1/2}$ (70 °C) = 30.6 min

$t_{1/2}$ (80 °C) = 11.6 min

$t_{1/2}$ (89 °C) = 4.8 min .

$E_a = 100.9 \pm 1.7$ kJ/mol $\lg A = 12.0$

$\Delta H^\ddagger = 98.0 \pm 1.7$ kJ/mol $\Delta S^\ddagger = -26.4 \pm 5.0$ J/mol·grad

($[D_3]$ Acetonitril; Nitromethan): **1b** $\rightarrow$ **54+55**

$t_{1/2}$ (80 °C) = 20 min .

Quantenmechanische Berechnungen von J. Michl ³⁶⁾.

SCF (PPP-Verfahren mit Variation der Bindungslängen und
 Resonanzintegrale)

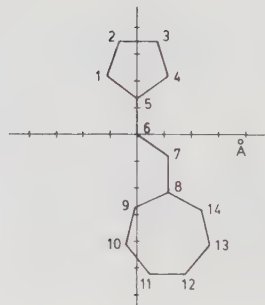
Eingabeparameter:

Maximale Iterationsschritte: 20

Bindungsordnung : Konvergenzkrit. 0.0001

Geometrie :

I	X(I)	Y(I)	L(I)
1	-1.133	2.223	1
2	-.700	3.554	1
3	.700	3.554	1
4	1.133	2.223	1
5	.000	1.400	1
6	.000	.000	1
7	1.212	-.512	1
8	1.212	-1.912	1
9	-.048	-2.512	1
10	-.358	-3.862	1
11	.512	-4.962	1
12	1.912	-4.962	1
13	2.782	-3.662	1
14	2.472	-2.512	1



SCF-Time : 10.65480 s

Ausgabeparameter:

SCF MO:

ATOM / ORBITAL

1	2	3	4	5	6	7
-.055664	-.338791	.220092	-.001737	-.134260	.565779	.048839
-.037676	-.292817	.255282	-.001308	-.362085	.399150	-.276532
-.037393	-.292039	.255664	-.001130	-.362975	-.392821	-.286506
-.054255	-.336801	.222149	-.000812	-.136403	-.585770	.037075
-.112743	-.477687	.148097	-.000404	.264713	-.005668	.427508
-.170645	-.397033	-.101277	.003895	.484081	-.003983	.150059
-.277309	-.237140	-.358470	.006325	.258630	.004194	-.451942
-.433998	-.087111	-.433346	-.002860	-.149375	.001768	-.278116
-.362958	.062399	-.142750	-.448861	-.261827	-.002977	.242189
-.336229	.152124	.134139	-.515682	-.083267	-.002475	.242357
-.313702	.221838	.417218	-.177938	.277661	.002451	-.240334
-.313353	.221125	.415490	.188264	.273772	.002836	-.236915
-.334603	.149869	.128982	.517678	-.092442	-.001785	.243851
-.361351	.059233	-.146584	.444376	-.266127	-.002586	.243117

8	9	10	11	12	13	14
-.225991	.003985	-.281455	-.002171	.258402	.394177	.343035
-.244846	-.003696	.200682	.000661	-.128063	-.584879	-.148498
.244395	-.004050	.196892	.002454	-.124227	.586721	-.147012
-.225895	.003943	-.281270	-.003356	.256674	-.397853	.341801
-.316595	.004479	-.026735	.002177	-.288878	.001736	-.547613
.416074	-.007170	.433173	.000029	.026258	.000219	.429661
.235663	-.006761	-.455525	-.004053	.303234	-.002421	-.334882
-.428601	.009272	.087804	.005896	-.503286	.000439	.267897
-.043798	-.479850	.244044	-.266011	.365114	.000027	-.139622
.331137	.250688	-.326058	.410999	-.245219	-.000437	.079674
-.151679	.452623	.121709	-.514114	.065961	.000711	-.020776
-.168409	-.447796	.121444	.512896	.075436	-.160958	-.020339
.319232	-.261862	.325107	-.406996	-.254133	.001005	.080013
-.028066	.482364	.240701	.259266	.371569	-.000371	-.142624

Orbitalenergien: HOMO (7): -8.66 eV

LUMO (8): -3.53 eV

Energien, Polarisation und f-Werte der Elektronenübergänge:

STATE J	B TERM	DELTA-B	ENERGY(KK)	ENERGY(NM)	DIRECTION	F-VALUE
2	9.6321	-.0000	20.9516	477.2916	156.8907	.0270
3	-35.7246	.0000	22.0354	453.8157	103.6305	.8580
4	26.8661	-.0000	22.1809	450.8381	91.8529	.5981
5	-.1103	.0000	34.8673	287.1313	85.6320	.1099
6	-.0270	.0000	36.3603	275.0255	314.5876	.0003
7	-1.2281	-.0000	36.6643	272.7450	281.4422	.1155
8	-.3833	.0000	40.8280	244.9297	182.6731	.0405
9	.7372	-.0000	42.9955	232.5824	170.8753	.0438
10	5.8507	.0000	44.9500	222.4693	22.6773	.1423
11	-6.4479	.0000	45.5912	219.5330	115.3043	.2685
12	.1471	.0000	47.9897	208.3780	273.3490	.0951
13	-.1412	.0000	48.9653	204.2264	148.1754	.0007

Versuche zur Herstellung von **1b** aus **18** oder **33**:

8-Formyl-7-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
(2-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-ethan-1-al) (**17**):

Die Lösung von 264 mg (2 mmol) **13** und 100 mg (0.1 mmol $\hat{=}$ 5 mol-%) $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ in 20 ml wasserfreiem Benzol wird 8 h bei 40 °C gerührt. Die Abtrennung des Katalysators erfolgt durch PSC (2 Platten, Benzol/Essigester 9:1), bei der die zweite Zone (der Katalysator läuft voraus) den Aldehyd **17** enthält: 223 mg (84 %), aus Petrolether (30 - 50 °C) bei -30 °C farblose Kristalle, Schmp. 67 °C.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 313 (sh, 102), 258 nm (12300).-

IR (CCl_4): 3070, 3015 (C-H), 2825, 2740 (Aldehyd-C-H), 1685, 1677 (C=O), 1665, 1651, 1628 (C=C), 1391, 1315, 1186, 1140, 1052, 632 cm^{-1} ; zusätzliche Banden in KBr: 850, 843, 741, 720 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): τ = 0.36 (d, Formyl-H), 3.13 (m, 2-,6-H) und 3-,5-H), 5.17 (d, 8-H), 5.44 (m, 4-H), 6.08 (m, 1-H); $J_{4,8}$ = 0.7, $J_{8,\text{Formyl-H}}$ = 8.0 Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (45.3 MHz, CDCl_3): δ = 191.7 (CO), 186.8 (C-7), 141.3 (C-2,-6 (C-3,-5)), 141.0 (C-3,-5 (C-2,-6)), 99.0 (C-8), 53.0 (C-4), 47.8 ppm (C-1); $J_{\text{C-2,H}} = J_{\text{C-6,H}} = 177$, $J_{\text{C-3,H}} = J_{\text{C-5,H}} = 177$ Hz.-

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10
Gef. C 81.87 H 6.25

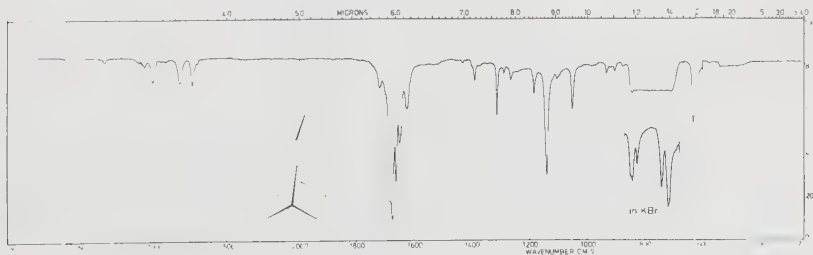


Abb. 38. IR-Spektrum von **17** (CCl_4)

8-(1'-Methylen cyclopenta-2',4'-dien-6'-yl)-7-methylenbicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien (**18**):

Zu der bei 0 °C gerührten Lösung von 99 mg (1.5 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 10 ml einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung (5proz. $\hat{=}$ 9 mmol KOH) wird innerhalb von 2 h die Lösung von 66 mg (0.5 mmol) **17** zugetropft; nach einer weiteren h setzt man 30 ml Wasser zu, extrahiert mit Pentan und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 30/1.5 cm, 40 g, Ether/Pentan 1:9); nach dimerem Cyclopentadien eluiert man **18** als gelbes Öl: aus Pentan bei -35 °C 71 mg (79 %) rote Kristalle, Schmp. 64 °C (Zers.).

UV (Pentan): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 375 (550), 335 (22600), 324 (34300), 314 (30900), 301 nm (20100); Absorptionsbeginn bei ca. 550 nm

(Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 390 (sh, 500), 327 nm (32500);
Absorptionsbeginn bei ca. 550 nm.-

IR (CCl₄): 3100, 3065, 3005 (C-H), 1666, 1652, 1607 (C=C), 1465, 1339, 1298, 1186, 1077, 900, 850, 810 cm⁻¹.-

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 3.05 - 3.1 (m, 2-,6-H und 3-,5-H), 3.17 (st.d, 6'-H), 3.52 (m, 2'-H und 3'-H), 3.58 (st.d, 4'-H), 3.80 (ddd, 5'-H), 4.54 (d, 8-H), 5.70 (m, 4-H), 6.09 (m, 1-H); $J_{8,6'}$ = 11.9 Hz.-

C₁₄H₁₂ (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71
Gef. C 93.41 H 6.56

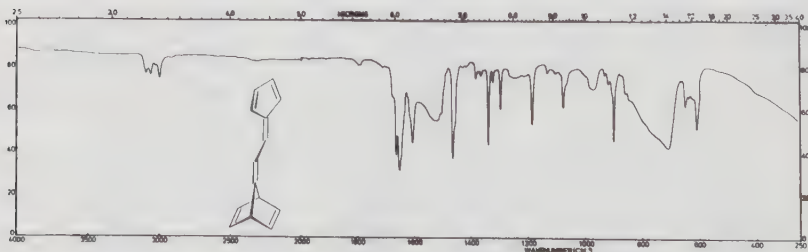


Abb. 39. IR-Spektrum von **18** (CCl₄)

8-(1'-Methylen cyclopenta-2',4'-dien-6'-yl)-3-methylen tetracyclo-[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (33):

33 wird analog **18** aus 66 mg (0.5 mmol) **17** und 99 mg (1.5 mmol) Cyclopentadien in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung gewonnen; aus Pentan bei -35 °C 66 mg (73 %) rote Kristalle, Schmp. 110 °C (Zers.).

UV (Pentan): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 380 (sh, 690), 347 (23400), 334 (41100), 322 (39800), 310 nm (sh, 28400); Absorptionsbeginn bei ca. 560 nm;

(Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 400 (sh, 600), 335 nm (41000);
Absorptionsbeginn bei ca. 560 nm.-

IR (KBr): 3100, 3065, 3025, 2920 (C-H), 1639, 1608 (C=C), 1460, 1358, 1333, 1230, 1198, 919, 904, 800, 762, 743, 612 cm^{-1} .-

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 2.85 (st.d, 8-H), 3.05 (d, 6'-H), 3.36 (st.d, 3'-H), 3.46 (ddd, 2'-H), 3.55 (st.d, 4'-H), 3.73 (ddd, 5'-H), 7.9 - 8.05 (m, 1-,5-,6-,7-H und 2-H), 8.31 (m, 4-H), $J_{8,6'}$ = 12.0 Hz.-

C₁₄H₁₂ (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71
Gef. C 93.40 H 6.60

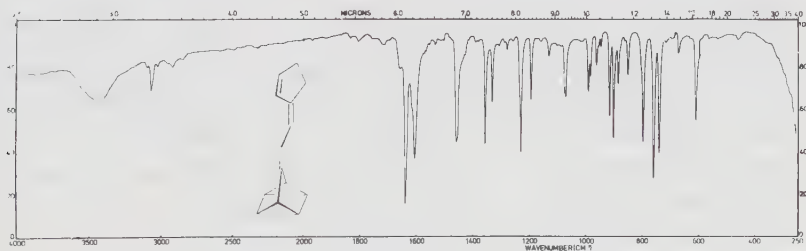


Abb. 40. IR-Spektrum von **33** (KBr)

Kinetik ([D₃]Acetonitril; Aceton): **33** → **15** + **54** + **i**
 $t_{1/2}$ (130 °C) = 13 min .

Belichtung von **18** und **33**:

Eine Lösung von 180 mg (1.0 mmol) **18** oder **33** in 300 ml wasserfreiem Acetonitril oder Aceton wird 2 - 6 h lang bei -40°C belichtet (Pyrex-Filter, UVW-55-Filter bzw. monochromatisch 340 nm). In keiner Phase der Versuche läßt sich die Bildung monomolekularer Photoprodukte beobachten.

Darstellung von **1b** aus **16**:

16 ist aus **14a,b** oder in Anlehnung an *Y. Kitahara*²⁵⁾ aus Tropylium-tetrafluoroborat nach folgender Vorschrift darstellbar:

2-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)-acetaldehyd (**i**):

Eine Suspension von 89.0 g (0.50 mol) Tropyliumtetrafluoroborat in 500 ml Wasser und 72.0 g (1.00 mol) Ethylvinylether werden bei 20°C 30 min kräftig gerührt. Danach extrahiert man zweimal mit Ether (200 ml und 100 ml) und destilliert nach Trocknen und Abdampfen des org. Lösungsmittels im Vakuum: 58.0 g (87 %) farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit, Sdp. $39^{\circ}\text{C}/0.04\text{ mbar}$.

2-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)-acetaldehyd-dimethylacetal (**ii**):

Eine Mischung von 58.0 g (0.43 mol) **i** und 63.0 g (0.59 mol) Orthoameisensäuretrimethylester in 250 ml wasserfreiem Methanol wird unter Zusatz von ca. 250 mg p-Toluolsulfonsäure (wasserfrei) 30 min lang rückfließend erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand im Vakuum über ca. 1.5 g festem Kaliumhydroxid: 72.3 g (93 %) **ii**, farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit, Sdp. $84^{\circ}\text{C}/0.1\text{ mbar}$.

2-(Cycloheptatrienyl)-acetaldehyd-dimethylacetal (Isomerengemisch) (**iii**):

72.3 g (0.40 mol) **ii** werden über ca. 0.5 g festem Kaliumhydroxid 1 h lang auf 190°C (Badtemperatur) erhitzt; nach Vakuumdestillation 58.6 g (81 %) Isomerengemisch **iii**, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. $84 - 91^{\circ}\text{C}/0.1\text{ mbar}$.

2-Cycloheptatrienyl-acetaldehyd (Isomerengemisch) (**iv**):

Die vereinigten Lösungen von 58.6 g (0.33 mol) **iii** in 300 ml Dioxan und 4 ml konz. Schwefelsäure in 225 ml Wasser werden 30 min rückfließend erhitzt und nach Zugabe von ca. 750 ml Eiswasser viermal mit Ether (je 200 ml) extrahiert. Nach Waschen mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung und wenig Wasser, Trocknen (Na_2SO_4) und Entfernen des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand im Vakuum: 28.4 g (65 %) Aldehydgemisch **iv**, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 53 - 57 °C/0.5 mbar.

8-Formylheptafulven (**16**):

Die Lösung von 28.4 g (0.21 mol) Aldehydgemisch **iv** in 400 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird innerhalb 10 min zu einer bei 0 °C gerührten Lösung von 83.1 g (0.25 mol) Triphenyltetrafluorborat in 800 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Nach 15 min gießt man die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren in eine bei 0 °C gehaltene Lösung von 300 ml wasserfreiem Triethylamin in ca. 1.9 l wasserfreiem Methylenchlorid. Anschließend wird jeweils der zehnte Teil der Lösung schnell über eine kurze Kieselgelsäule (10/13 cm, 500 g) filtriert, wobei zuerst Triphenylmethan mit Methylenchlorid und anschließend **16** mit Essigsäureethylester eluiert wird. Die vereinigten Essigestereluat werden nach Einengen auf ca. 100 ml über eine Al_2O_3 -Säule (basisch, Akt.-Stufe III, 60/6 cm, 800 g, Benzol/Essigester 7:3) chromatografiert. Nach restlichem Triphenylmethan eluiert man in der zweiten tiefroten Fraktion 11.5 g (41 %) reines **16** als rote Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): τ = 0.31 (d, Formyl-H), 2.39 (7-H),
3.6 - 3.85 (m, 2-,3-,4-,5-,6-H), 4.58 (d, 8-H);
 $J_{8,\text{Formyl-H}}$ = 6.2 Hz.-

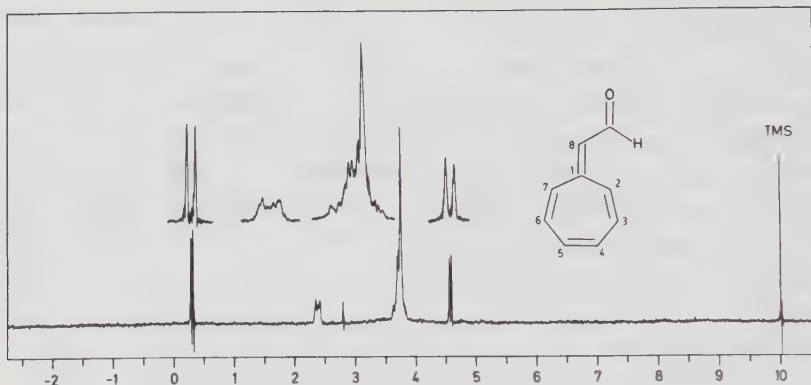


Abb. 41. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von **16**

Vinyloges Sesquifulvalen **1b** aus **16**:

Die Lösung von 11.5 g (87 mmol) **16** in 300 ml wasserfreiem Methanol wird innerhalb 90 min zu einer bei 0 °C gerührten Mischung von 28.8 g (436 mmol) Cyclopentadien (frisch destilliert) in 1.5 l einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung (5proz. $\hat{=}$ 1.34 mol KOH) getropft. Nach weiteren 30 min gießt man auf ca. 4 l Eiswasser und extrahiert dreimal mit Pentan (1 x 1 l + 2 x 300 ml; schlechte Phasentrennung). Der Pentanextrakt wird mit Magnesiumcarbonat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels an Aluminiumoxid basisch (Akt.-Stufe III, 60/6 cm, 1200 g, Ether/Pentan 1:9) chromatographiert. Nach wenig dimerem Cyclopentadien wird in der zweiten gelbbraunen Fraktion 1.51 g (9.6 %) reines **1b** eluiert.

Protonierung von **1b** mit Trifluoressigsäure:

UV-Versuch:

Zu der in einer Quarzküvette (1 cm) bei 0 °C gerührten Lösung von 0.2 ml Trifluoressigsäure in 3 ml Pentan gibt man 1 ml einer Lösung von ca. 0.3 mg **1b** in 100 ml Pentan und registriert sofort das UV-Spektrum von **42** (**43**). Die violette Lösung verliert bei 0 °C innerhalb weniger Minuten ihre Farbe.

Die bei -70°C gehaltene Lösung bleibt mehrere Stunden unverändert.

Nach Zugabe dieser Lösung zu 0.5 ml Triethylamin ist UV-spektroskopisch **1b** nachweisbar.

UV (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm.}$ -

NMR-Versuch:

Zu 1 ml Trifluoressigsäure gibt man bei -60°C eine Lösung von 2.8 mg **1b** in 0.1 ml CDCl_3 . Sofort ausfallendes Polymermaterial (kein **42** (**43**)) macht die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums (FT-Technik) unmöglich.

^1H ,8H-Dihydrocyclohept[g]inden (**54**) und

^1H ,6H-Dihydrocyclohept[e]inden (**55**):

Die Lösung von 360 mg (2.0 mmol) **1b** in 200 ml wasser- und säure-freiem Benzol wird unter Lichtausschluß 2 h auf 80°C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels filtriert man den Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule (10/2 cm, 10 g, Ether/Pentan 1:9): 356 mg (99 %) eines 95:5-Gemisches **54/55** (farblose Flüssigkeit), das bei ca. -20°C erstarrt.

UV (*iso*-Octan): λ_{max} (ϵ) = 294 (sh, 10000), 284 (12700), 245 (28000), 239 nm (sh, 27100).-

IR (Film) (Gemisch): 3050, 3010, 2955, 2875, 2835 (C-H), 1630, 1524 (C=C), 1460, 1436, 1418, 1390, 1354, 1308, 941, 910, 829, 777, 682 cm^{-1} .-

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3) von **54**: $\tau = 2.68$ (d, 4-H), 2.75 (d, 5-H), 3.11 (dt, 3-H), 3.31 (d, 6(10)-H), 3.33 (d, 10(6)-H), 3.42 (dt, 2-H), 4.04 (dt, 7(9)-H), 4.17 (dt, 9(7)-H), 6.60 (dd, 1-,1'-H), 7.49 (dd, 8-,8'-H); $J_{1,2} = 1.9$, $J_{1,3} = 1.9$, $J_{2,3} = 5.6$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{6,7} = 10.3$, $J_{7,8} = 6.6$, $J_{8,9} = 6.6$, $J_{9,10} = 10.3 \text{ Hz.}$ -

(180 MHz, C_6D_6): $\tau = 2.79$ (s, 4-,5-H), 3.28 (dt, 3-H), 3.33 (d, 6(10)-H), 3.45 (d, 10(6)-H), 3.76 (dt, 2-H), 4.25 (dt, 7(9)-H), 4.32 (dt, 9(7)-H), 6.93 (dd, 1-,1'-H), 7.66 (dd, 8-,8'-H).-

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) von **55**: τ = 2.62 (d, 10-H), 2.81 (d, 9-H), 2.88 (dt, 3-H), 3.12 (d, 4-H), 3.31 (d, 8-H), 3.38 (dt, 2-H), 4.0 - 4.2 (5-H und 7-H), 6.56 (dd, 1-, 1'-H), 7.54 (dd, 6-, 6'-H); $J_{1,2} = 1.9$, $J_{1,3} = 1.9$, $J_{2,3} = 5.6$, $J_{4,5} = 10.7$, $J_{5,6} = 6.6$, $J_{6,7} = 6.6$, $J_{7,8} = 10.3$, $J_{9,10} = 8.0$ Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) von **54**: δ = 142.9 (C-3a(5a)), 142.6 (C-5a(3a)), 134.1 (C-2), 134.0 (C-10a(10b)), 132.4 (C-10b(10a)), 132.2 (C-3), 131.0 (C-6), 129.3 (C-5), 128.9 (C-7(9)), 127.3 (C-9(7)), 127.0 (C-10), 119.4 (C-4), 38.5 (C-1), 26.5 (C-8); $J_{\text{C-1,H}} = 128$, $J_{\text{C-2,H}} = 168$, $J_{\text{C-3,H}} = 166$, $J_{\text{C-4,H}} = 160$, $J_{\text{C-5,H}} = 157$, $J_{\text{C-6,H}} = 162$, $J_{\text{C-7,H}} = 160$, $J_{\text{C-8,H}} = 130$, $J_{\text{C-9,H}} = 160$, $J_{\text{C-10,H}} = 160$; C-1 weist keine Kopplung mit aromatischen Protonen auf.-

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71
Gef. C 93.61 H 6.59

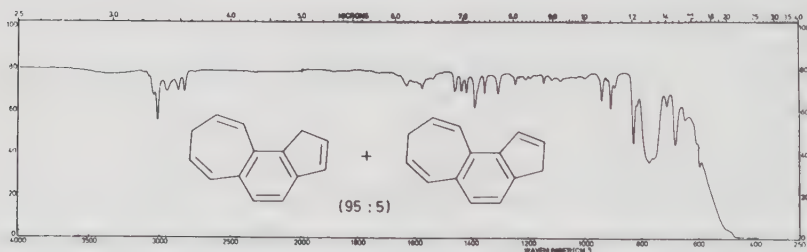


Abb. 42. IR-Spektrum von **54/55** (Film)

UV-Kontrolle der Reaktion (s. Abb. 12, S. 207).

$^1\text{H-NMR}$ -Versuch (s. Abb. 13 - 15): 4.0 mg **1b** werden im NMR-Röhrchen (6 mm $\varnothing$) in 0.6 ml säurefreiem C_6D_6 gelöst, und bei 20 °C ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (180 MHz) registriert (Abb. 13). Nach 1-, 5-, 10-, 30- und 180-min. Erwärmen der Probe auf 70 °C (Lichtaus-schluß) wird jeweils erneut bei 20 °C spektroskopiert (Abb. 14: 30 min/70 °C; Abb. 15: 180 min/70 °C).

Eine gleich präparierte, bei 25 °C belassene, nach 1, 2, 3, 10 und 30 d spektroskopierte Probe liefert analoge Befunde.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle erfordert 80 mg **1b** in 3 ml C_6D_6 .

Addition von Tetracyanethylen (TCE) an **1b**:

Zu einer Lösung von 2.8 mg (0.015 mmol) **1b** in 0.3 ml CDCl_3 gibt man bei 0 °C eine Lösung von 1.9 mg (0.015 mmol) TCE in 0.3 ml CDCl_3 und registriert ein ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, FT) (s. Abb. 16). Nach Zugabe von weiteren 3.6 mg (0.03 mmol) TCE in 0.3 ml CDCl_3 wird erneut spektroskopiert (s. Abb. 17).

^1H -NMR (180 MHz, CDCl_3) (1:1-Addukt): τ = 3.2 - 4.2 (m, ca. 9H), 4.3 - 4.5 (m, ca. 1H), 5.2 - 5.4 (m, ca. 1H), 6.7 - 6.9 (m, ca. 1H).-

^1H -NMR (180 MHz, CDCl_3) (2:1-Addukt): τ = 3.0 - 3.1 (m, ca. 2H), 3.2 - 3.7 (m, ca. 5H), 4.3 - 4.5 (m, ca. 1H), 5.2 - 5.4 (m, ca. 1H), 5.5 - 5.7 (m, ca. 2H), 6.7 - 6.9 (m, ca. 1H).-

10,11-*trans*-Tetracyclo[10.2.2.0^{1,11}.0^{4,10}]hexadeca-2,4,6,8,13,15-hexen-13,14-dicarbonsäure-dimethylester (**58**) und 3-(2',3'-Dicarbomethoxy-7'-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien-8-yl)-3,8a-dihydroazulen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**60**) (und Isomere):

Die Lösung von 720 mg (4 mmol) **1b** in einer Mischung von 284 g (2 mol) ADM und 250 ml wasserfreiem Benzol wird 60 min bei 80 °C gerührt. Nach Abdampfen des Benzols (Vakuum ca. 15 mbar) wird ADM möglichst vollständig abdestilliert (Vakuum ca. 0.01 mbar, Badtemperatur < 80 °C) und der Rückstand an Kieselgel (60/4 cm, 260 g, Benzol/Essigester 9:1) chromatographiert. Nach Spuren von **54/55** (20 mg, 3 %) und restlichem ADM eluiert man in der dritten Fraktion geringe Mengen (3 - 5 mg) einer auch in verdünnter Lösung instabilen Verbindung unbekannter Struktur (λ_{max} (Ethanol) =

460, 428 nm). Die vierte Fraktion enthält 372 mg (29 %) **58**: farblose Kristalle, Schmp. 74 °C. Nach der blaßvioletten Zone einer nur in Spuren vorhandenen, sehr instabilen, nicht identifizierten Verbindung und ADM-Oligomeren folgt in der 6. Fraktion mit 555 mg (30 %) **60** (Isomere): nicht kristallisierendes, gelbliches Öl. Auf der Säule bleiben ADM-Oligomere und Polymermaterial (35 %).

58:

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 346 (sh, 5900), 327 (8800), 316 (8700), 233 (sh, 11000), 228 nm (11900).-

IR (KBr): 3080, 3005, 2945, 2845 (C-H), 1720, 1710 (C=O), 1621 (C=C), 1432, 1317, 1295, 1281, 1258, 1228, 1120, 1110, 1058, 1022, 789, 766, 747, 704 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): τ = 2.96 (dd, 16-H), 3.07 (dd, 15-H), 3.55 (m, 6-,7-H), 3.67 (br.s, 2-,3-H), 3.88 (m, 8-H), 3.91 (m, 5-H), 5.00 (dd, 9-H), 5.95 (st.d, 12-H), 6.25 (s, CH_3), 6.28 (s, CH_3), 7.30 (dd, 11-H), 7.65 (st.d, 10-H); $J_{5,10} = 2.0$, $J_{8,9} = 10.0$, $J_{8,10} = 2.0$, $J_{9,10} = 4.8$, $J_{10,11} = 10.0$, $J_{11,12} = 1.1$, $J_{12,15} = 0.8$, $J_{12,16} = 3.2$, $J_{15,16} = 5.2$ Hz.-

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (322.4) Ber. C 74.52 H 5.63

Gef. C 74.40 H 5.69

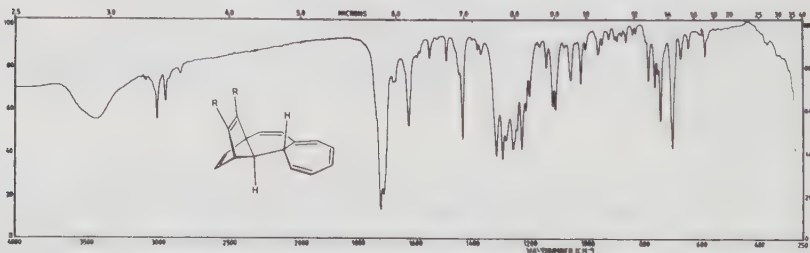


Abb. 43. IR-Spektrum von **58** (KBr)

Tabelle 8: Veränderung der ^1H -chemischen Verschiebungen (90 MHz) von **58** (CDCl_3)

Eu(DPM) (Å)	2-H	3-H	5-H	6-7-H	8-H	9-H	10-H	11-H	12-H	15-H	16-H	13-R	14-R
1.00	2.74	3.33	3.73	3.51	3.81	4.74	6.27	6.66	4.04	2.63	2.91	5.13	4.57
0.68	3.04	3.44	3.78	3.52	3.83	4.83	6.70	6.88	4.68	2.75	2.92	5.51	5.12
0.30	3.37	3.55	3.87	3.54	3.87	4.93	7.23	7.09	5.40	2.94	2.94	5.96	5.77
0	3.67	3.67	3.91	3.55	3.88	5.00	7.65	7.30	5.95	3.07	2.96	6.26	6.25

60 (und Isomere):

^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): $\tau = 3.05 - 3.22$ (m, 2H), $3.53 - 3.69$ (m, 2H), $3.97 - 4.20$ (m, 2H), $4.82 - 5.11$ (m, 1H), $5.50 - 6.10$ (m, 4H), $6.20 - 6.50$ (mehrere s, 12 H), $6.70 - 6.90$ (m, 1H).-

Das Isomerengemisch konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nur ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Photolyse von **58**:

Die Lösung von 64 mg (0.2 mmol) **58** in 40 ml wasserfreiem Acetonitril wurde bei -40°C 30 min lang belichtet (Pyrex-Filter). Die PSC (1 Platte, Benzol/Essigester 9:1) liefert ca. 30 mg (47 %; Rest: Polymere) eines komplex zusammengesetzten, nicht trennbaren Produktgemisches.

Auch bei sensibilisierter Anregung (Aceton, Pyrex-Filter) ist das Photolysat (35 mg; 55 %) komplex.

Reaktion von **58** mit *N*-Phenyl-triazolindion (*N*-PTD):

2,3-*trans*-15-Phenyl-13,15,17-triaza-*exo*-hexacyclo[10.5.2.2^{4,7}.O^{2,10}.O^{3,7}.O^{13,17}]heneicosa-5,8,10,18,20-pentaen-14,16-dion-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**78**) und

2,3-*trans*-15-Phenyl-13,15,17-triaza-*endo*-hexacyclo[10.5.2.2^{4,7}.O^{2,10}.O^{3,7}.O^{13,17}]heneicosa-5,8,10,18,20-pentaen-14,16-dion-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**79**):

Zu der bei 0 °C gerührten Lösung von 64 mg (0.2 mmol) **58** in 20 ml Methylenchlorid tropft man 50 mg (0.3 mmol) *N*-PTD in 10 ml Methylenchlorid. In der einheitlich laufenden Zone der angeschlossenen PSC (1 Platte, Benzol/Essigester 7:3) findet man 80 mg (80 %) **78/79** (6:4-Gemisch): farbloses, nichtkristallisierendes, leicht zersetzliches Öl.

78:

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 2.5 - 2.7 (m, 5H), 2.97 (dd, 20-H), 3.11 (d, 21-H), 3.41 (d, 8-H), 3.46 (dd, 18-H), 3.71 (dd, 12-H), 4.00 (d, 1-H), 4.07 (d, 9-H), 4.88 (dd, 19-H), 5.23 (sd, 11-H), 5.80 (sd, 4-H), 6.20 (s, CH₃), 6.22 (s, CH₃), 7.10 (d, 3-H), 7.22 (sd, 2-H); $J_{1,18} = 9.0$, $J_{2,3} = 12.0$, $J_{4,20} = 3.2$, $J_{8,9} = 10.0$, $J_{11,12} = 7.0$, $J_{12,19} = 9.0$, $J_{18,19} = 7.0$, $J_{20,21} = 5.0$ Hz.-

79:

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 2.5 - 2.7 (m, 5H), 2.97 (dd, 20-H), 3.08 (d, 21-H), 3.41 (d, 8-H), 3.45 (dd, 18-H), 3.99 (dd, 12-H), 4.00 (d, 1-H), 4.07 (d, 9-H), 4.42 (dd, 11-H), 4.95 (dd, 19-H), 6.01 (sd, 4-H), 6.18 (s, CH₃), 6.23 (s, CH₃), 6.87 (d, 3-H), 7.10 (ddd, 2-H); $J_{1,18} = 9.0$, $J_{2,3} = 12.0$, $J_{4,20} = 3.2$, $J_{8,9} = 10.0$, $J_{11,12} = 10.5$, $J_{12,19} = 7.0$, $J_{18,19} = 7.0$, $J_{20,21} = 5.0$ Hz.-

3-(2',3'-Dicarbomethoxy-7'-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien-8'-yl)-azulen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**81**):

Versetzt man die bei 20 °C gerührte Lösung von 232 mg (0.5 mmol) **60** (Isomere) in 50 ml wasserfreiem Benzol mit ca. 1.0 g aktiviertem Braunstein⁶¹⁾, so färbt sich die Lösung beim Erwärmen auf 80 °C intensiv violett. Nach 2 h filtriert man von anorganischen Salzen ab, entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Methanol: 185 mg (80 %) stabile, grünglänzende Nadeln, Schmp. 93 °C.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 559 (580), 460 (430), 423 (sh, 530), 373 (5730), 342 (sh, 5700), 303 (29300), 290 (sh, 24600), 235 nm (23200).-

IR (KBr): 3000, 2945, 2845 (C-H), 1725, 1706, 1695 (C=O), 1618, 1575, 1449, 1438, 1419, 1398, 1319, 1270, 1248, 1215, 1200, 1172, 1098, 1071, 1040, 780, 732 cm⁻¹.-

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 0.53 (st.d, 8-H), 1.70 (st.d, 4-H), 2.03 - 2.73 (m, 5-,6-,7-H), 2.90 (m, 6'-H), 3.06 (m, 5'-H), 4.37 (s, 8'-H), 5.57 (m, 1'-H), 5.92 (m, 4'-H), 6.11 (s, 2 CH₃), 6.19 (s, CH₃), 6.28 (s, CH₃); $J_{4,5}$ = 9.7, $J_{7,8}$ = 10.0, $J_{1',4'}$ = 3.0, $J_{1',6'}$ = 3.0, $J_{4',5'}$ = 3.0, $J_{5',6'}$ = 5.3 Hz.-

C₂₆H₂₂O₈ (462.5) Ber. C 67.53 H 4.80
Gef. C 67.43 H 4.92

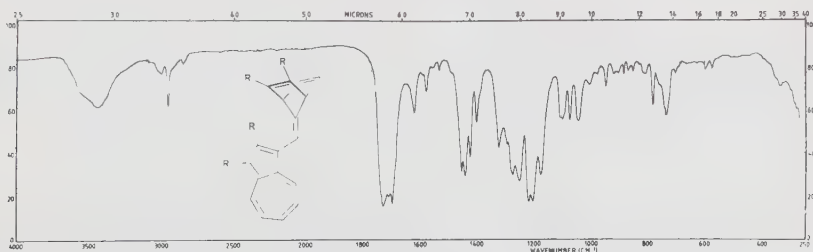


Abb. 44. IR-Spektrum von **81** (KBr)

Photolyse von **1b**:

Bei der Belichtung einer Lösung von 18 mg (0.1 mmol) **1b** in 20 ml Acetonitril (oder Aceton) bei -40°C findet man nach 10 - 60 min unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes (Pyrex-Filter, UVW-55-Filter, monochromatisches Licht (340 nm)) auch während der Reaktion keine niedermolekularen Photolyseprodukte.

Phenazulenium-tetrafluoroborat (**95**):

Zu der Lösung von 33 mg (0.1 mmol) Triphenylmethylnetrafluoroborat in 1 ml wasserfreiem $[\text{D}_3]$ Acetonitril wird die Lösung von 18 mg (0.1 mmol) **54/55** in 1 ml wasserfreiem $[\text{D}_3]$ Acetonitril zugegeben (Farbänderung von hellgelb nach tiefbraungelb) und 15 min im NMR-Röhrchen geschüttelt. Das ^1H -NMR (180 MHz) zeigt neben den Signalen des Triphenylmethans ($\tau = 2.65 - 2.95$ (m, 15H), 4.47 (s, 1H)) die des Phenazulenium-Kations **95**. Beim Konzentrieren der Lösung oder beim Kristallisationsversuch mit wasserfreiem Ether erhält man nur Polymere. **95** konnte nur ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

^1H -NMR (180 MHz, $[\text{D}_3]$ Acetonitril): $\tau = 0.28$ (d, 3(7)-H), 0.37 (d, 7(3)-H), 0.99 (dd, 5-H), 1.3 - 1.45 (m, 4-,6-H), 2.53 (st.d, 2'(3')-H), 2.61 (st.d, 3'(2')-H), 5.79 (br.s, 1'-H); $J_{3,4(6,7)} = 10.2$, $J_{4,5} = 9.0$, $J'_{5,6} = 9.0$, $J_{6,7(3,4)} = 10.8$, $J_{1',2'} = 1.5$, $J_{1',3'} = 1.5$, $J_{2',3'} = 5.6$ Hz.-

Die Signale von 4'-H und 5'-H sind durch die Triphenylmethanabsorption verdeckt.

Deprotonierung von **95** mit Diazabicyclononen (DBN):

Tropft man bei 0°C zu einer Lösung von 124 mg (1.0 mmol) DBN in 1.5 ml wasserfreiem Methylenchlorid die aus 33 mg (0.1 mmol) Triphenylmethylnetrafluoroborat und 18 mg (0.1 mmol) **54/55** in 2 ml wasserfreiem Methylenchlorid hergestellten Lösung von **95**,

so wird die Reaktionslösung momentan tief blau. Bei 20 °C zer-
setzt sich das tiefblaue Produkt innerhalb weniger Minuten (Farb-
aufhellung), unterhalb -60 °C ist es mehrere d stabil.

Eine chromatographische Isolierung oder ¹H-NMR-spektroskopische
Charakterisierung der Verbindung ist bislang noch nicht gelungen.
Ein grob qualitatives UV-Spektrum (0 °C) ergab folgende Daten:

UV (Methylenchlorid): λ_{max} = 849, 770, 642, 592, 480, 403, 380
nm.-

5. Literaturverzeichnis

- 1) Übersicht: H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **28**, 281 (1971).
- 2) a) H. Sauter und H. Prinzbach, Angew. Chem. **84**, 297 (1972);
b) H. Sauter, B. Gallenkamp und H. Prinzbach, Chem. Ber. **110**,
1382 (1977);
c) H. Sauter, Dissertation, Universität Freiburg, 1973.
- 3) B. Gallenkamp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 4) S. Kuroda, M. Oda und Y. Kitahara, Angew. Chem. **85**, 93 (1973).
- 5) L. Knothe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) a) H. Prinzbach und W. Rosswog, Angew. Chem. **73**, 543 (1961);
b) W. Rosswog, Dissertation, Universität Freiburg 1964;
c) H. Prinzbach, H. Knöfel und E. Woischnik in "Aromaticity,
Pseudoaromaticity, Antiaromaticity", The Jerusalem Sympo-
sium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem
(1971), S. 269.
- 7) a) M. Neuenschwander und W.K. Schenk, Chimia **26**, 194 (1972);
b) W.K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, Helv. Chim.
Acta **58**, 1099 (1975).
- 8) E.D. Bergmann, H. Weiler-Feilchenfeld und N. Mandel, Vietnam.
Chim. Acta **1966**, 129 [C.A. **72**, 295 (1970)].
- 9) H.J. Lindner, K. Hafner, M. Römer und B.v. Gross, Liebigs
Ann. Chem. **1975**, 731.

- 10) *S. Kuroda, M. Oda und Y. Kitahara, Chem. Lett. 1974, 773.*
- 11) *K. Hafner und M. Römer, Privatmitteilung.*
- 12) *M. Römer, Dissertation, Universität Darmstadt, 1978.*
- 13) Übersicht: *P. Yates in "Advances in Alicyclic Chemistry", Bd. 2, S. 59, Academic Press, New York 1968 und dort zit. Lit.*
- 14) a) *G.W. Klumpp und J.J. Vrieling, Tetrahedron Lett. 1972, 539;*
b) *I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka und Y. Sugihara, Tetrahedron Lett. 1975, 1647.*
- 15) *K.V. Scherer, Jr., J. Am. Chem. Soc. 85, 1550 (1963).*
- 16) a) *H. Prinzbach und H. Knöfel, Angew. Chem. 81, 900 (1969);*
b) *V. Blumenstock, unveröffentlichte Ergebnisse.*
c) *R.E. Davis, W. Henslee, A. Garza, H. Knöfel und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1974, 2823.*
- 17) *W. Henslee und R.E. Davis, Acta Crystallogr. B 31, 1511 (1975).*
- 18) a) *J.D. White und T. Furuta, Synth. Commun. 3, 459 (1973);*
b) *H. Sauter und H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 115 (1972).*
- 19) a) *P.R. Story und S.R. Fahrenholtz, J. Am. Chem. Soc. 86, 1270 (1964);*
b) *P.R. Story und S.R. Fahrenholtz, J. Am. Chem. Soc. 87, 1623 (1965);*
c) *D.M. Lemal, R.A. Lovald und R.W. Harrington, Tetrahedron Lett. 1965, 2779;*
d) *P.G. Gassman und D.S. Patton, J. Am. Chem. Soc. 90, 7276 (1968);*
e) *R.W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969);*
f) *R.K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 94, 2347 (1972);*
g) *E. Büldt und W. Friedrichsen, Liebigs Ann. Chem. 1977, 1410.*
- 20) a) *R.I. Hoaglin und D.H. Hirsch, J. Am. Chem. Soc. 71, 3468 (1949);*
b) *O. Isler, H. Lindar, M. Montavon, R. Rüegg und P. Zeller, Helv. Chim. Acta 39, 249 (1956);*
c) *H.G. Viehe, Chem. Ber. 92, 1270 (1959);*
d) *J.F. Arens, Adv. Org. Chem. 2, 117 (1960);*
e) *S. Trippett und D.M. Walker, J. Chem. Soc. 1961, 2130;*
f) *H. Takahashi, K. Fujiwara und M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. 35, 1498 (1962);*

- g) *G. Wittig, W. Böll und K.-H. Krück*, Chem. Ber. **95**, 2154 (1962);
- h) *O. Isler und P. Schudel*, Advan. Org. Chem. **4**, 115 (1963);
- i) *A. Maercker*, Org. React. **14**, 270 (1965);
- j) *A. Marcou und H. Normant*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 1400;
- k) *G. Wittig und H. Reiff*, Angew. Chem. **80**, 7 (1968);
- l) *A.T. Nielsen und W.J. Houlikan*, Org. React. **16**, 1 (1968);
- m) *H. Reiff*, Newer Methods Prep. Org. Chem. **6**, 48 (1971);
- n) *A.I. Meyers und E.W. Collington*, Tetrahedron **27**, 5979 (1971);
- o) *F.A. Carey und J.R. Neergaard*, J. Org. Chem. **36**, 2731 (1971);
- p) *A.I. Meyers, A. Nabeya, H.W. Adickes, I.R. Politzer, G.R. Malone, A.C. Kovelesky, R.L. Nolen und R.C. Portnoy*, J. Org. Chem. **38**, 36 (1973);
- q) *T.M. Cresp, M.V. Sargent und P. Vogel*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1**, **1974**, 37;
- r) *... Wilson und A.I. Meyers*, J. Org. Chem. **39**, 623 (1974);
- s) *F.V. ... und J.L. Stanton*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4018 (1975);
- t) *E.J. Corey, D. Enders und M.G. Bock*, Tetrahedron Lett. **1976**, 7;
- u) *J.H. Babler und M.J. Coghlan*, Synth. Commun. **1976**, 469;
- v) *D. Enders und H. Eichenauer*, Tetrahedron Lett. **1977**, 191;
- w) *T. Nakai, T. Mimura und A. Ari-Izumi*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2425;
- x) *J. ... A.-M. Tounis und J. d'Angelo*, Tetrahedron Lett. **1977**, 3589;
- y) *R.H. Wollenberg, K.F. Allizati und R. Peries*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7365 (1977);
- z) *R.H. Wollenberg*, Tetrahedron Lett. **1978**, 717.
- 21) a) *G. Wittig, H.-D. Frommheld und P. Suchanek*, Angew. Chem. **75**, 978 (1963);
- b) *G. Wittig und H.-D. Frommheld*, Chem. Ber. **97**, 3548 (1964).
- 22) a) *W. Nagata und Y. Hayase*, Tetrahedron Lett. **1968**, 4359;
- b) *W. Nagata und Y. Hayase*, J. Chem. Soc. C **1969**, 460.
- 23) *O. Gruber, P. Jirrn und M. Rálek*, "Molekularsiebe", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.

- 24) J.E. Blackwood, C.L. Gladys, A.E. Petrarca, W.H. Powell und J.E. Rush, J. Chem. Doc. **8**, 30 (1968).
- 25) M. Oda und Y. Kitahara, Chem. Ind. (London) **1969**, 920.
- 26) W.G. Dauben und R.L. Carigill, Tetrahedron **12**, 186 (1961).
- 27) O. Schweikert, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung
- 28) a) J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 666 (1900);
b) J. Thiele und H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. **348**, 1 (1906).
- 29) a) H. Prinzbach und H. Sauter, Angew. Chem. **84**, 115 (1972);
b) H. Prinzbach und H. Sauter, Tetrahedron Lett. **1974**, 3049;
c) H. Sauter, Dissertation, Universität Freiburg, 1973.
- 30) V. Blumenstock, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 31) B. Gallenkamp, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1973.
- 32) H. Babsch, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1973.
- 33) a) P. Senise und F. Levi, Anal. Chim. Acta **30**, 422 (1964);
b) W.G. Dauben und A.J. Kielbania, Jr., J. Am. Chem. Soc. **93**, 7345 (1971);
- 34) R. Hollenstein, W.v. Phillipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **56**, 847 (1973).
- 35) M.E. Volpin, I.S. Akhrem und D.N. Izvest, Akad. Nauk. USSR Otdel. Khim. Nauk. **1957**, 1501.
- 36) J. Michl und R.M. Jensen, Privatmitteilung.
- 37) a) J. Thiec und J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr. **23**, 177 (1956);
b) J. Thiec und J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr. **24**, 366 (1957);
c) J. Thiec und J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr. **27**, 1066 (1960);
d) D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schaltegger und H.U. Schlunegger, Helv. Chim. Acta **47**, 1211 (1964);
e) H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche, Helv. Chim. Acta **48**, 955 (1965);
f) P.A. Straub, D. Meuche und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **49**, 517 (1966).
- 38) a) M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger, Helv. Chim. Acta **46**, 1760 (1963);
b) M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger, Helv. Chim. Acta **47**, 1022 (1964).
- 39) a) E. Matzner, Ph.D. Dissertation, Yale University, 1958.

- 40) *W.v.E. Doering und D.W. Wiley*, *Tetrahedron* **11**, 183 (1960).
- 41) *D.J. Bertelli, C. Golino und D.L. Dreyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3329 (1964).
- 42) a) *W.v.E. Doering*, "Theoretical Organic Chemistry", The Kekulé Symposium, Butterworths Scientific Publications, London 1959, S. 35.
b) *J.R. Mayer*, Ph.D. Dissertation, Yale University, 1955.
c) *M.L. Morell und G. Vincow*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6389 (1969);
d) *W.M. Jones und C.L. Ennis*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3069 (1967);
e) *W.M. Jones und C.L. Ennis*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6391 (1969).
- 43) a) *B. Pullman und G. Berthier*, *C.R. Acad. Sci.* **229**, 717 (1949);
b) *H. Stegemeyer*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 612 (1969);
c) *H.G. Unger*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1971.
- 44) *E. Sturm und K. Hafner*, *Angew. Chem.* **76**, 862 (1964).
- 45) *J.H.D. Eland und C.J. Danby*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5935.
- 46) a) *H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe und W. Faisst*, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 34 (1966);
b) *H. Prinzbach, D. Seip und G. Englert*, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 57 (1966);
c) *H. Prinzbach und W. Rosswog*, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1217.
- 47) *K. Hafner, K.H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Floss, G. Schulz, E. Sturm und K.H. Vöpel*, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963).
- 48) *J.J. Sajewski und C.J. Cavender*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1057.
- 49) a) *H. Prinzbach und H.-J. Herr*, *Angew. Chem.* **84**, 117 (1972);
b) *H.-J. Herr*, Dissertation, Universität Freiburg, 1972.
- 50) a) *R.B. Woodward und R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969);
b) *Nguyen Trong Anh*, "Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1972;
c) *M.J.S. Dewar*, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971).
- 51) *J.B. Stothers*, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic Press, New York 1972.
- 52) a) *K. Alder und R. Rühmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **566**, 1 (1950);
b) *K. Alder, F.W. Chambers und W. Trimborn*, *Liebigs Ann. Chem.* **566**, 27 (1950);
c) *K. Alder und W. Trimborn*, *Liebigs Ann. Chem.* **566**, 58 (1950);

- d) *J. Thiec und J. Wiemann*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1957**, 366;
- e) *A. Wassermann*, "Diels-Alder-Reactions", Elsevier Publishing Comp., New York 1965;
- f) *J. Rivier*, Dissertation, Universität Lausanne, 1968.
- g) *E.D. Bergmann*, Chem. Rev. **68**, 41 (1968);
- h) *H. Prinzbach und J. Rivier*, Helv. Chim. Acta **53**, 2201 (1970).
- 53) a) *J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert*, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964);
- b) *J. Sauer*, Angew. Chem. **78**, 233 (1966);
- c) *J. Sauer*, Angew. Chem. **79**, 76 (1967);
- d) *S. Steltzer* in "Advances in Alicyclic Chemistry", Bd. 2, S. 1 ff., Academic Press, New York 1968.
- 54) a) *M. Karplus*, J. Chem. Phys. **30**, 11 (1959);
- b) *M. Karplus*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2870 (1963).
- 55) a) *A.A. Bothner-By* in "Advances in Magnetic Resonance", Bd. 1, Academic Press, New York 1965, S. 201 ff.;
- b) *S. Sternhell*, Quart. Rev. (London) **23**, 236 (1969);
- c) *L.M. Jackman und S. Sternhell*, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2. Aufl., S. 292 ff., Pergamon Press, Oxford 1969;
- d) *H. Günther*, "NMR-Spektroskopie", G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 56) a) *A.F. Cockerill, G.L.O. Davies, R.C. Harden und D.M. Rackham*, Chem. Rev. **73**, 553 (1973);
- b) *R.F. Sievers*, "Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents", Academic Press, New York 1973.
- 57) a) *S. Forsen und T. Norin*, Tetrahedron Lett. **1964**, 2845;
- b) *K. Tori und K. Kitahonoki*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 386 (1965);
- c) *N.S. Bhacca, M.E. Wolff und W. Ho*, Tetrahedron Lett. **1968**, 5427;
- d) *H. Prinzbach, W. Eberbach und G.v. Veh*, Chem. Ber. **101**, 4066 (1968);
- e) *H. Prinzbach und W. Eberbach*, Chem. Ber. **102**, 4146 (1969);
- f) *C.D. Poulter, R.S. Boikess, J.J. Braumann und S. Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3143 (1972).
- 58) a) *W.R. Roth*, Angew. Chem. **75**, 921 (1963);
- b) *A.P. Ter Borg und H. Kloosterziel*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 241 (1965);
- c) *R.W. Murray und M.L. Kaplan*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3527 (1966);

- d) G.W. Borden, O.L. Chapman, R. Swindell und T. Tezuka, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2979 (1967);
 - e) R.S. Givens, Tetrahedron Lett. **1969**, 663;
 - f) L.B. Jones und V.K. Jones, Fortschr. Chem. Forsch. **13**, 307 (1969);
 - g) G. Linstrumelle, Tetrahedron Lett. **1970**, 85;
 - h) G. Linstrumelle, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 920;
 - i) W. Abraham, E. Henke und D. Kreysig, Tetrahedron Lett. **1978**, 345;
 - j) W. Abraham, K. Buck und D. Kreysig, Tetrahedron Lett. **1978**, 4109.
- 59) z.B. J. Sauer und B. Schröder, Chem. Ber. **100**, 678 (1967).
- 60) a) G. Kresze und G. Schulz, Tetrahedron **12**, 7 (1961);
- b) J.M. Ginnamon und K. Weiss, J. Org. Chem. **26**, 2644 (1961);
 - c) G.I. Fray, J. Chem. Soc. **1963**, 4284;
 - d) R.C. Cookson, S.S.H. Giliani und I.D.R. Stevens, J. Chem. Soc. C **1967**, 1905;
R.C. Cookson, S.S.H. Giliani und I.D.R. Stevens, Tetrahedron Lett. **1962**, 615.
 - e) L.A. Paquette und L.M. Leichter, J. Org. Chem. **39**, 461 (1974);
 - f) W. Betz, J. Daub und K.M. Rapp, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 2089.
- 61) a) J.S. Pizey, "Synthetic Reagents", Bd. II, S. 143 ff., Halsted Press, New York 1974;
- b) A.J. Fatiadi, Synthesis **1976**, 65.
- 62) a) P.A. Plattner, Helv. Chim. Acta **24**, 283 E (1941);
- b) P.A. Plattner und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **30**, 910 (1947);
 - c) P.A. Plattner und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **31**, 804 (1948);
 - d) M. Gordon, Chem. Rev. **50**, 127 (1952)
 - e) E. Heilbronner in D. Ginsburg, "Non-Benzenoid Aromatic Compounds", Interscience, New York 1959, S. 171 ff.;
 - f) H. Prinzbach und H.-J. Herr, Angew. Chem. **84**, 117 (1972).
- 63) a) D. Meuche, B.B. Molloy, D.H. Reid und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **46**, 2483 (1963);
- b) D.J. Bertelli, T.G. Andrews, Jr. und P.O. Crews, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5286 (1969).
- 64) a) V.A. Mironov, E.V. Sobolev und A.N. Elizarova, Tetrahedron **19**, 1939 (1963);

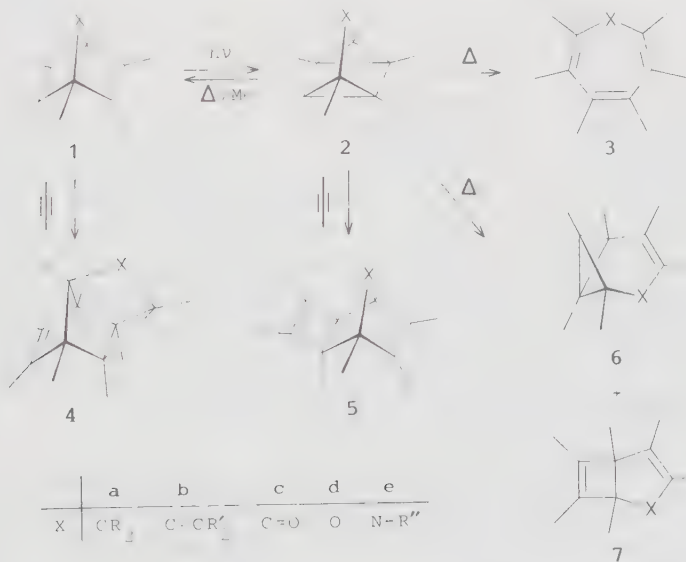
- b) *S. McLean* und *P. Haynes*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2385;
- c) *S. McLean* und *P. Haynes*, *Tetrahedron* **21**, 2329 (1965);
- d) *E. Hedaya*, *D.W. McNeil*, *D. Schissel* und *D.J. McAdoo*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5284 (1968);
- e) *A.J. Hubert* und *H. Reimlinger*, *Synthesis* **1969**, 97; **1970**, 405;
- f) *E. Hedaya*, *Acc. Chem. Res.* **2**, 367 (1969);
- g) *A.J. Hubert* und *H. Reimlinger*, *Synthesis* **1970**, 405.
- 65) a) *K. Alder*, *F. Pascher* und *H. Voight*, *Chem. Ber.* **75**, 1501 (1942);
- b) *W.R. Roth*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009;
- c) *J.A. Berson* und *G.B. Aspelin*, *Tetrahedron* **20**, 2697 (1964);
- d) *N.S. Isaacs*, *Can. J. Chem.* **44**, 415 (1966);
- e) *L.L. Miller* und *R.F. Boyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 650 (1971).
- 66) a) *K. Conrow*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2343 (1961);
- b) *A.P. Ter Borg*, *H. Kloosterziel* und *N. van Meurs*, *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, 359;
- c) *A.P. Ter Borg*, *H. Kloosterziel* und *N. van Meurs*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 717 (1963);
- d) *A.P. Ter Borg* und *H. Kloosterziel*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 741 (1963);
- e) *E. Weth* und *A.S. Dreiding*, *Proc. Chem. Soc. London* **1964**, 59;
- f) *A.P. Ter Borg* und *H. Kloosterziel*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 245 (1965);
- g) *A.P. Ter Borg*, *E. Razenberg* und *H. Kloosterziel*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 1230 (1965);
- h) *T. Nozoe* und *K. Takahashi*, *Bull. Chim. Soc. Jpn.* **38**, 665 (1965);
- i) *K.W. Egger*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3688 (1967).
- 67) *J.D. White*, *T. Furuta* und *M. McCamish*, *Synth. Commun.* **3**, 425 (1973).
- 68) a) *R. Huisgen*, *A. Dahmen* und *H. Huber*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1461;
- b) *A. Dahmen* und *R. Huisgen*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1465;
- 69) *J.E. Baldwin* in "Pericyclic Reactions, II", *Organic Chemistry*, Bd. 35, Academic Press, New York, San Francisco, London 1977, S. 273 ff.
- 70) a) *M.J.S. Dewar* und *G.J. Gleicher*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 685 (1965);

- b) A.S. Kende, P.T. Izzo und W. Fulmor, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3697;
- c) A. Mannschreck und U. Koelle, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 863;
- d) A.P. Dowing, W.D. Ollis und I.P. Sutherland, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 111;
- e) K. Hartke und G. Salomon, *Chem. Ber.* **103**, 133 (1970);
- f) K. Hartke und G. Salomon, *Chem. Ber.* **103**, 147 (1970);
- g) H. Prinzbach, H. Knöfel und E. Woischnik in "Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry", 1. Aufl., Bd. 3, S. 269, The Jerusalem Academy of Science and Humanities, Jerusalem **1971**;
- h) M.J.S. Dewar und M.C. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2699 (1972);
- i) G.J. Gleicher und J.C. Arnold, *Tetrahedron* **29**, 513 (1973).
- 72) a) P.J. Vroegop, J. Lugtenburg und E. Havinga, *Tetrahedron* **29**, 1393 (1973);
- b) W.G. Dauben, M.S. Kellog, J.I. Seeman, N.D. Vietmeyer und P.H. Wendschuh, *Pure Appl. Chem.* **33**, 197 (1973).
- 73) S. Kuroda, T. Asao, M. Funamizu, H. Kurihara und Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 251.
- 74) S. Kagabu, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 75) a) R. Zahradník, J. Michl und J. Kopecky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **29**, 1932 (1964);
- b) R. Zahradník, *Angew. Chem.* **77**, 1097 (1965);
- c) R. Zahradník, Privatmitteilung;
- d) G. Binsch und E. Heilbronner, *Tetrahedron* **24**, 1215 (1968);
- e) A.J. Jones, *Pure Appl. Chem.* **18**, 253 (1968);
- f) S.F. Wilox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2732 (1969);
- g) B.A. Hess, Jr. und L. Schaad, *J. Org. Chem.* **36**, 3418 (1971);
- h) H. Lindner und W. Gerhartz, Privatmitteilung;
- i) T.N. Nakajima, *Fortschr. Chem. Forsch.* **52**, 1 (1972);
- j) M. Randic, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 444 (1977).
- 76) a) H. Prinzbach und H.-W. Schneider, *Angew. Chem.* **85**, 1112 (1973);
- b) H.-W. Schneider, Dissertation, Universität Freiburg, 1973.
- 77) R.C. Haddon, V.R. Haddon und L.M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* **16**, 103 (1971).
- 78) a) H. Prinzbach und U. Fischer, *Angew. Chem.* **78**, 642 (1966);
- b) H. Prinzbach und L. Knothe, *Angew. Chem.* **79**, 620 (1967);
- c) H. Prinzbach und L. Knothe, *Angew. Chem.* **80**, 698 (1968);

- d) *H. Prinzbach, L. Knothe und A. Dieffenbacher, Tetrahedron Lett. 1969, 2093;*
- e) *L. Knothe, D. Forster, H. Achenbach, H. Friebohn und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1970, 3075;*
- f) *H. Prinzbach, L. Knothe und H.-W. Schneider, Angew. Chem. 85, 1113 (1973);*
- g) *Review: L.M. Jackman, Advan. Org. Chem. 2, 329 (1960).*
- 79) a) *H. Prinzbach, D. Seip und U. Fischer, Angew. Chem. 77, 258 (1965);*
b) *H. Prinzbach und U. Fischer, Angew. Chem. 77, 621 (1965);*
c) *H. Prinzbach und U. Fischer, Chimia 20, 156 (1966);*
d) *H. Prinzbach und E. Woischnik, Angew. Chem. 81, 901 (1969).*
- 80) *Übersicht: B. Skalarz, Q. Rev. Chem. Soc. 21, 3 (1967).*
- 81) a) *H.J. Dauben, Jr., F.A. Gadecki, K.M. Harmon und D.L. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 79, 4557 (1957);*
b) *H.J. Dauben, Jr., L.R. Honnen und K.M. Harmon, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960).*
- 82) *D.J. Bertelli, J.T. Gerig und J.M. Herbelin, J. Am. Chem. Soc. 90, 107 (1968).*
- 83) *H. Oediger, F. Möller und K. Eiter, Synthesis 1972, 591.*
- 84) *D.J. Bertelli, Privatmitteilung.*
- 85) *S.A. Patwardhan und S. Dev, Tetrahedron 28, 1075 (1972).*
- 86) a) *D.J. Bertelli, J. Org. Chem. 29, 3032 (1964);*
b) *D.J. Bertelli, J. Org. Chem. 30, 891 (1965);*
c) *F.G. Bordwell und M. Winn, J. Org. Chem. 32, 42 (1967);*
d) *M.G. Griffith und J.A. Dixon, J. Org. Chem. 32, 4020 (1967).*
- 87) *A. Beck, Diplomarbeit, Universität Freiburg, in Vorbereitung.*

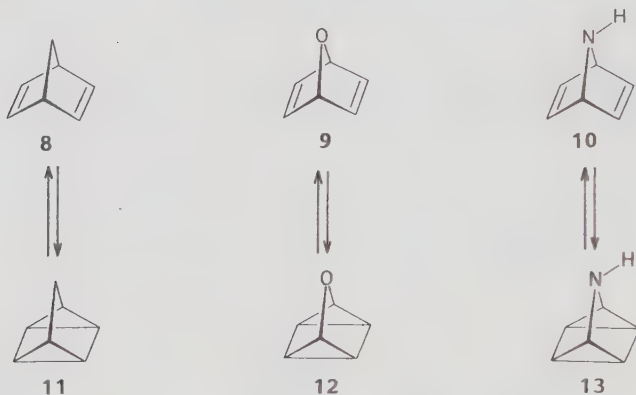
III. TEIL. UNSUBSTITUIERTE HETERONORBORNADIENE UND HETEROQUADRICYCLANE

Die Carbo- und Heterobicyclen **1** bzw. die daraus durch direkte bzw. sensibilisierte Lichtanregung in häufig sehr guten Ausbeuten zugänglichen Tetracyclen **2** gehören zu den interessantesten Valenzisomerenpaaren der organischen Chemie. Die geometrischen bzw. die daraus resultierenden energetischen Gegebenheiten haben nach umfangreichen Studien zu theoretisch und präparativ wertvollen Ergebnissen geführt ¹⁾. Ein zentraler Aspekt war dabei der Einfluß der Heteroatome X auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gerüste **1** und **2**.



Um so nachteiliger ist die Tatsache, daß bisher von den Oxa- und Aza-Heterocyclen nur substituierte Vertreter bekannt wurden ²⁻⁷⁾. Dadurch konnten grundlegende Fragen im Zusammenhang mit spektroskopischen Untersuchungen (UV, PE) der π/π - bzw. π/X -Wechselwirkung ⁸⁾, mit mechanistischen und präparativen

Arbeiten über Cycloadditionsreaktionen $1 \rightarrow 4$ ^{2w,9)} und $2 \rightarrow 5$ ^{3e,3j,10-20)} und mit der thermischen Isomerisierung $2 \rightarrow 3$ ^{4,6,10d,12)}, aktuell geworden durch die bei den unsubstituierten carbocyclischen Quadricyclanen beobachteten Isomerisierungen $2b,c \rightarrow 6b,c + 7b,c$ (Teil I), nicht abschließend geklärt werden.

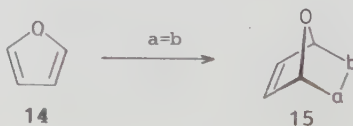


Es war deshalb ausgesprochen reizvoll, die unsubstituierten Oxa-Heterocyclen **9** und **12** (Kapitel 1) und die analogen Aza-Heterocyclen **10** und **13** (mehrere alternative Synthesewege in Kapitel 2) darzustellen, ihre typischen Eigenschaften und Reaktionen mit denen der carbocyclischen Grundkörper **8** und **11** zu vergleichen und die im I. Teil begonnene Untersuchung der im Gerüst unsubstituierten Quadricyclane weiterzuführen.

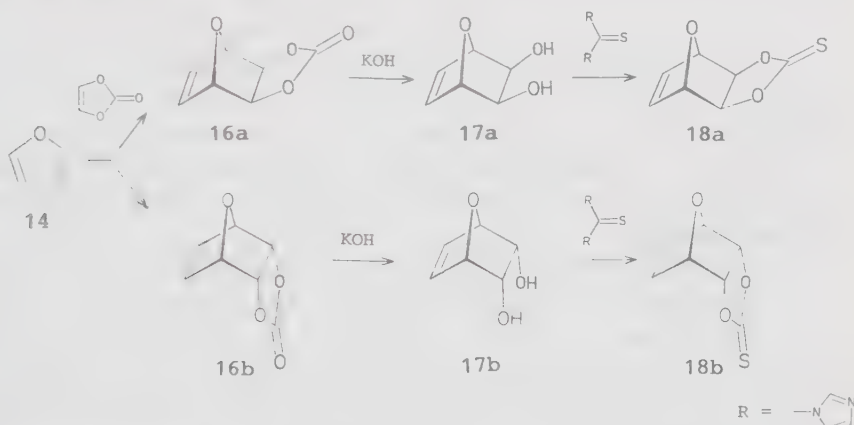
1. Oxanorbornadien und Oxaquadricyclan

1.1. Einleitung

Substituierte Oxabicyclen **15** sind ausgehend von Furan (**14**) und einem Dienophil $a=b$ (Olefin- oder Acetylenderivat) in großer Zahl hergestellt worden ^{2-4,21)}; nicht bekannt sind das Grundgerüst und einfache Alkylderivate.



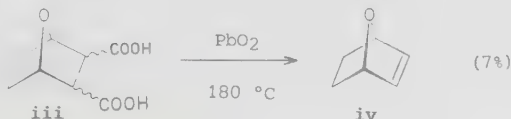
Acetylen ist aus bekannten Gründen ein wenig reaktives Dienophil ²²⁾ und zum Aufbau von **9** ungeeignet. Von den verschiedenen Acetylenäquivalenten - Dienophile, in deren Addukten die Umwandlung zur C=C-Doppelbindung möglich ist - bot sich unter dem Gesichtspunkt der präparativen Ergiebigkeit und unter Berücksichtigung einer erwarteten beschränkten Thermostabilität des angestrebten Produkts Vinylthiocarbonat an ²³⁾; die entsprechenden Addukte **18a,b** sollten über die Sequenz **14** → **16a,b** → **17a,b** → **18a,b** hergestellt ^{23,24)} und nach Corey-Winter ²⁵⁾ abgebaut werden ^{*)}.



*) Ein weiterer in Betracht gezogener Syntheseweg nach der Reaktionssequenz **14** → **i** → **ii** → **9** ²⁶⁾ scheitert an der Kolbe-Elektrolyse, bei der keine monomeren Reaktionsprodukte erhalten wurden. Die oxidative Decarboxylierung ($\text{Pb}(\text{OAc})_4$) führt nach P. Vogel ebenfalls nicht zum Erfolg ^{9a)}.



Vergleiche jedoch **iii** → **iv** ²⁷⁾:



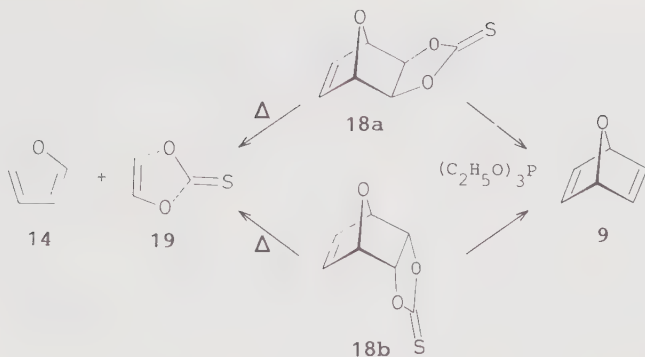
Problematisch und im vorhinein nicht eindeutig zu beantworten war die Frage, inwieweit **18a,b**, die bei 160 °C praktisch quantitativ Retro-*Diels-Alder*-Zerfall zu **19** und **14** eingehen ²⁴⁾, den Bedingungen dieses Abbaus gerecht werden.

1.2. Darstellung von Oxanorbornadien

Nach M.S. Newman ²³⁾ erhält man bei der Reaktion von Furan mit Vinylencarbonat ein 1:4-Gemisch der *Diels-Alder*-Addukte **16a** und **16b**, die nach K.W. Anderson ²⁴⁾ durch Verseifung (wässrige Kaliumhydroxid-Lösung) in das Gemisch der Diole **17a** und **17b** und weiter mit *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol in das Gemisch der *exo*- und *endo*-Thiocarbonate **18a** und **18b** überführt werden können. In eigenen Versuchen wurden die einzelnen Reaktionsschritte optimiert. Eine erstmals durchgeführte chromatographische Trennung der anfallenden Diol- und Thiocarbonat-Gemische in die *exo*- und *endo*-Isomeren erlaubte die Charakterisierung und eindeutige stereochemische Zuordnung ^{*)}.

Erwärmt man eine Lösung von **18a,b** in Triphenylphosphin oder Triphenylphosphit auf 150 °C, so ist ¹H-NMR-spektroskopisch neben dem Verschwinden des Ausgangsproduktes (ca. 1 h) nur die Bildung von Furan zu beobachten. Bei Verwendung von Triphenylphosphit findet bei 90 °C praktisch keine Reaktion statt, jedoch entsteht bei 150 °C neben Furan (τ = 2.63 und 3.70) in geringen Anteilen (Verhältnis ca. 1:5) ein weiteres Produkt (τ = 3.05 und 4.77), bei dem es sich zweifellos um **9** handelt. Aus eingehenden Optimierungsstudien geht hervor, daß mit Triethylphosphit der Temperaturbereich von 110–120 °C ein akzeptabler Kompromiß bezüglich Reaktionsdauer und Produktverhältnis ist. Die Bildung von **9** ist dabei gegenüber dem Retro-*Diels-Alder*-Zerfall im Verhältnis von ca. 3:1 begünstigt. Bei einem präparativen Ansatz erwärmt man eine Lösung von ca. 58 g **18a,b** in 1.2 l Triethylphosphit 120 h auf 115 °C und destilliert **9** zusammen mit Furan und wenig Phosphit während der Reaktion laufend ab. In einer anschließenden Vakuumrektifikation (Drehbandkolonne) erhält man reines **9** (ca.

*) Bei **16a** und **16b** wurde auf Grund von Dipolmessungen auf die *exo*- bzw. *endo*-Konfiguration geschlossen ²⁸⁾.



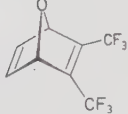
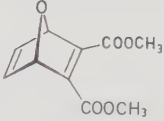
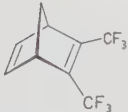
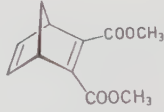
19 g (61 %) als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit durchdringendem, lang anhaltendem, angenehm süßem Geruch, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt, bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ jedoch unter Luft- und Lichtausschluß unbegrenzt haltbar ist.

Verglichen mit dem Kohlenwasserstoff **8** hat **9**, wahrscheinlich wegen der mit dem Heteroatom einhergehenden Erhöhung des Dipolmoments, einen beträchtlich höheren Siedepunkt ($129\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ von **8** ²⁹⁾) und einen ebenfalls beachtlich höheren Schmelzpunkt ($11\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ von **8** ²⁹⁾).

Die spektroskopischen Daten sind typisch für die Struktur des Ethers. Das UV-Spektrum weist ein wenig intensives Maximum bei 247 nm ($\epsilon = 124$) auf, das im Vergleich zu **8** um 16 nm rotverschoben ist. Um ähnliche Beträge sind die Werte der bistrifluormethyl- bzw. biscarbomethoxysubstituierten Oxabicyclen von denen der Carbocyclen verschieden (Tabelle 1).

Im bandenarmen IR-Spektrum ist das Fehlen von Absorptionsbanden im C=C-Valenzschwingungsbereich bemerkenswert. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen stimmen unter Berücksichtigung der auch beim Norbornadien **8** beobachteten Substituenteneinflüsse (CF_3 und COOCH_3) mit denen der bisher synthetisierten Oxanorbornadienderivate gut überein (vergl. Tabelle 2). Überraschend hoch ist mit 180.7 Hz die Kopplungskonstante der olefinischen C-H-Bindungen ³²⁾. Ein solcher Wert wurde bei **1b** u.a. als Kriterium für eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen semicy-

Tabelle 1: UV-Daten verschiedener Norbornadiene und Oxanorbornadiene ($\lambda_{\max}$ (ϵ) (Lösungsmittel)).

		
246 (124) (Ethanol)	258 (sh, 120) 20) (Ethanol)	288 (1060) 4b) (Ether)
		
230 (sh, 200) 30) (Gas)	245 (sh, 100) 20) (Ethanol)	280 (1000) 31) (Ethanol)

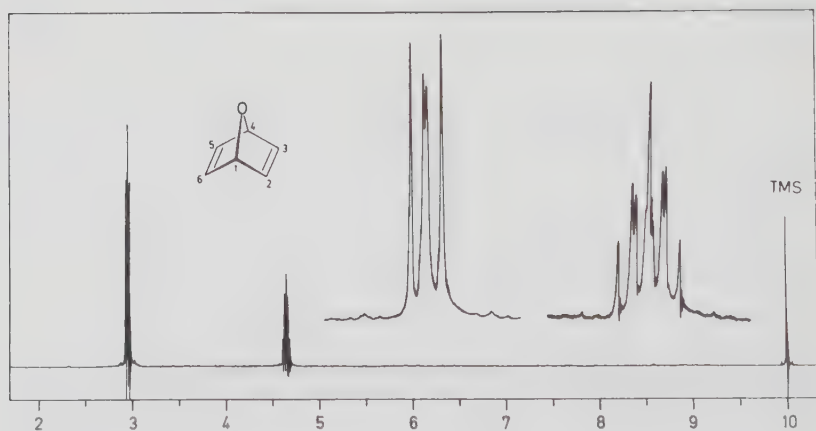
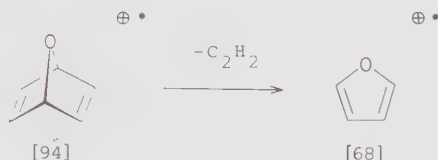


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 9 (60 MHz; Spreizung 100 MHz)
in CCl_4

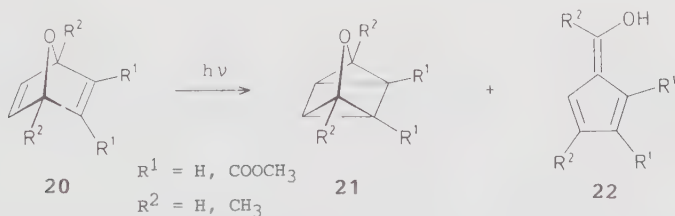
$\tau = 2.97$ (m, 2-,3-,5-,6-H), 4.60 (m, 1-,4-H).

clischer und cyclischer Doppelbindung gewertet (Teil I.4) ^{*)}. Im Massenspektrum wird die für C_6H_6O korrekte Elementaranalyse durch das Auftreten eines Molekülions bei $m/e = 94$ und die bevorzugte Acetylenabspaltung durch die Basis-Spitze $m/e = 68$ belegt.



1.3. Darstellung von Oxaquadricyclan

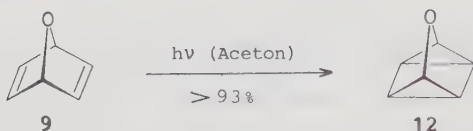
Für die Photo- $[2\pi+2\pi]$ -Umwandlung von **9** zum Oxaquadricyclangrundgerüst **12** mußte mit einer Komplikation gerechnet werden. In früheren Studien mit diversen Derivaten **20** hatte man gefunden, daß bei direkter Anregung mit hoher ($>80\%$), bei indirekter Anregung mit verringerter Selektivität (45-65%) der Tetracyclus **21** gebildet wird, daneben aber die Hydroxyfulvene **22** auftreten ^{3d,4j,33}. Diese Konkurrenzreaktion war mit einem einleitenden Di- π -Methan-Schritt erklärt worden. Mit **9** war die Möglichkeit gegeben, festzustellen, inwieweit diese Konkurrenz durch die Art der Substituenten bedingt wird.



Wegen der vergleichsweise kurzwelligen Absorption von **9** mußte ebenfalls damit gerechnet werden, daß bei direkter Anregung ($\lambda > 240$ nm) das Photoprodukt nicht lichtstabil ist. Gleichgewichtseinstellung unter solchen Bedingungen war z.B. in carbo-

*) ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen der n- π -Wechselwirkungen in β,γ -ungesättigten Ethern siehe Lit. ^{32c}).

cyclischen Systemen **1a,b** $\rightleftharpoons$ **2a,b** nachgewiesen und für mechanistische Aussagen verwendet worden ³⁴⁾. **9** wurde deshalb mit dem Hochenergie-Triplett-Sensibilisator Aceton indirekt angeregt, was u.a. den Vorteil hat, daß das Produkt aus dieser Lösung gut abtrennbar sein sollte. In ca. 10^{-1} M Lösung bei -30 °C belichtet (Pyrex, $\lambda > 280$ nm), geht **9** einheitlich die Umwandlung zu **12** ein. In keiner Phase der Reaktion sind das aus einer Di- π -Methan-Umlagerung hervorgehende Formylcyclopentadien, dessen Tautomere oder ein anderes Nebenprodukt nachweisbar (^1H -NMR-, DC-Kontrolle).



Der Thermolabilität sowie der Flüchtigkeit des Oxaquadricyclans Rechnung tragend wird das Lösungsmittel über eine Drehbandkolonne bei ca. 550 mbar abdestilliert und das Produkt anschließend im Vakuum destilliert (Ausbeute 93%; Sdp. ca. 50 °C/70 mbar) ^{*)}, wobei die Badtemperatur 60 °C nicht überschreiten darf. **12** ist eine farblose, im Vergleich zu **9** aber schwächer süß, eher stickig riechende Flüssigkeit, die erst bei ca. -40 °C erstarrt und bei dieser Temperatur unbeschadet aufbewahrt werden kann.

Die Struktur ist durch Elementaranalyse, UV-Spektrum ^{**) - es weist bis 210 nm kein Maximum auf - IR-Spektrum sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegt. Das A_4M_2 - ^1H -NMR-Spektrum mit der von anderen unsubstituierten Quadricyclanen her bekannten Multiplizität ³⁵⁻³⁷⁾ weist zwei Signalgruppen auf, die gegenüber denen der substituierten Oxaquadricyclane (CF_3 und COOCH_3) um ca. 0.9 ppm (6-,7-H) bzw. 0.6 ppm (2-,4-H) diamagnetisch verschoben sind. Ein vergleichbarer Substituenteneinfluß tritt bei den carbocyclischen (0.9 ppm bzw. 0.6 ppm) - und wie später noch gezeigt wird, auch}

*) Die Destillation bei Normaldruck liefert bei 100 - 130 °C ein Gemisch aus Oxaquadricyclan und Oxepin-Benzoloxid.

) PE-spektroskopische Untersuchungen von **9 und **12** sind in Vorbereitung (E. Heilbronner).

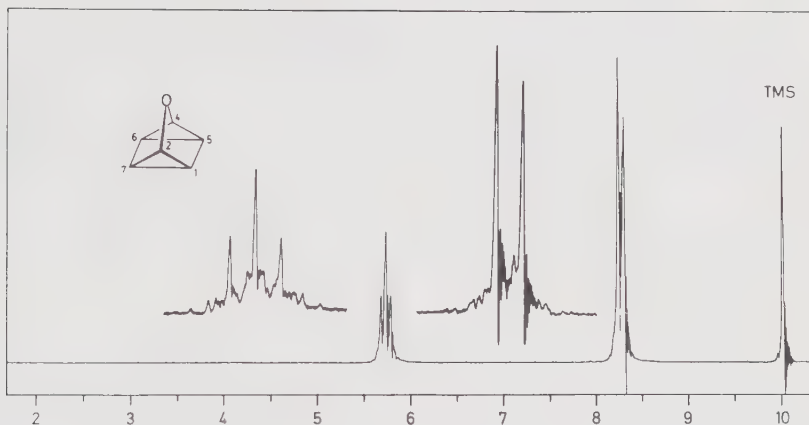


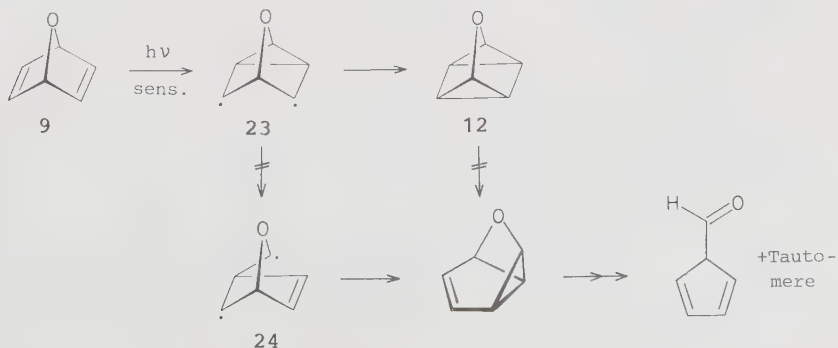
Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **12** (60 MHz; Spreizung 100 MHz)
in CCl_4

$\tau = 5.72$ (m, 2-,4-H), 8.25 (m, 1-,5-,6-,7-H).

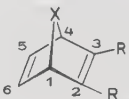
bei den azaheterocyclischen (ca. 1.0 ppm bzw. 0.7 ppm) - Quadri-
cyclanen auf (Tabelle 2). Verglichen mit den ^1H - und ^{13}C -chemi-
schen Verschiebungen der bisher bekannten unsubstituierten Tetra-
cyclen ³⁴⁻³⁶) entsprechen die Werte von **12** weitgehend den Erwar-
tungen (Tabelle 3).

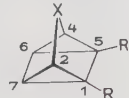
1.4. Anmerkungen

Oxanorbornadien ist über den hier nicht ganz problemlosen *Corey-*
Winter-Abbau relativ einfach und in präparativen Mengen (10-20 g



Tab. 2. ^1H -NMR-Daten substituierter carbo- und heterocyclischer Norbornadiene und Quadricyclane (τ -Werte)

	X = CH ₂		X = O		X = <i>N</i> -Tos	
	5-,6-H	1-,4-H	5-,6-H	1-,4-H	5-,6-H	1-,4-H
R = CF ₃	2.9- ^a 3.1	5.9- 6.2	2.73 ^a	4.31	2.8- ^b 2.9	1.55- 4.7
R = COOCH ₃	3.03 ^c	6.07	2.83 ^d	4.43	2.98 ^b	4.58

	X = CH ₂		X = O		X = <i>N</i> -Tos	
	6-,7-H	2-,4-H	6-,7-H	1-,4-H	6-,7-H	2-,4-H
R = CF ₃	7.5 - 8.1 ^a		7.1- ^a 7.4	5.08- 5.28	7.4- ^b 7.5	7.5- 5.85
R = COOCH ₃	7.63 ^e	7.78	7.35 ^f	5.12	7.3 ^b	5.75

^a Lit. 20), ^b Lit. 6c); ^c Lit. 38); ^d Lit. 4j); ^e Lit. 39); ^f Lit. 3e).

Tab. 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten gerüstunsubstituierter carbo- und heterocyclischer Norbornadiene und Quadricyclane

	^1H -NMR (τ)		^{13}C -NMR (δ) [ppm]		$J_{\text{C-2,H}}$ [Hz]
	2-,3-, 5-,6-H	2-,4-H	C-2,-3, -5,-6	C-2,-4	
X = CH ₂	3.27 ^a	6.43	143.5 ^b	50.9	172.5
X = C=CH ₂	3.28 ^c	6.26	142.0 ^c	52.0	175.8
X = O	2.97	4.60	144.7	82.5	180.7
X = <i>N</i> -Tos	3.24	4.86	143.5	67.2	182

					
	1-,4-, 6-,7-H	2-,4-H	C-1,-4, -6,-7	C-2,-4	
X = CH ₂	8.5 - 8.7 ^d		15.0 ^b	23.2	-
X = C=CH ₂	8.17 ^c	8.52	18.7 ^e	25.4	-
X = C=O	7.80 ^f	9.0	19.1 ^g	20.6	-
X = O	8.25	5.72	16.3	62.4	-
X = <i>N</i> -Tos	8.40	6.42	15.6	44.8	-

^a Lit. 35bc,40); ^b Lit. 41); ^c Lit. 36); ^d Lit. 35); ^e Lit. 36c); ^f Lit. 37); ^g Lit. 13).

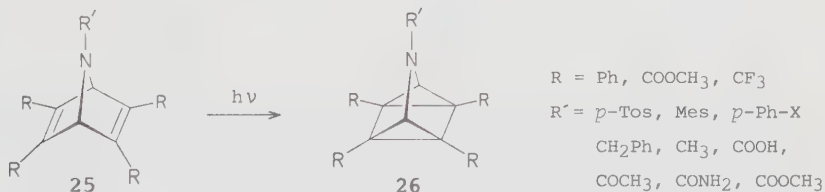
pro Ansatz) zugänglich. Es läßt sich sensibilisiert (Aceton; $\lambda > 280$ nm) einheitlich (>93%) zum Oxaquadricyclangrundgerüst **12** isomerisieren. Die bei substituierten Oxanorbornadienen in Konkurrenz zur [2+2]-Cycloaddition auftretende Di- π -Methan-Umlagerung (über die Zwischenprodukte **23** und **24**) kommt **9** nicht nachweislich zum Zuge.

Die Untersuchungen zur chemischen Reaktivität von **9** und **12** werden in den Kapiteln 3 und 4 beschrieben.

2. Azanorbornadien und Azaquadricyclan

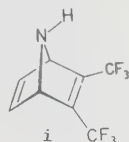
2.1. Einleitung

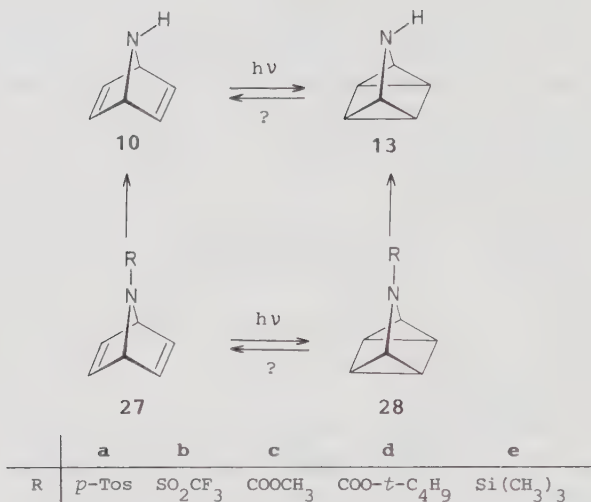
Für das Valenzisomerenpaar Azanorbornadien-Azaquadricyclan gilt das für die Oxaanalogen gesagte: Zahlreiche substituierte Quadricyclan-Derivate **26** sind bekannt ^{6,7)}, welche durch Photo-[2+2]-Addition der zugehörigen Norbornadiene **25** hergestellt wurden ⁵⁻⁷⁾. Wiederum sind die bekannten Beschränkungen der *Diels-Alder*-Addition beim Pyrrol und seinen Derivaten ^{5,22,42)} Ursache dafür, daß die Grundgerüste **10** und **13** bisher nicht zur Verfügung standen. Dabei ist einmal mehr das Azaquadricyclan (mit und ohne N-Substituenten) für die Deutung bzw. das Verständnis der Substituenteneinflüsse auf Richtung und Geschwindigkeit der Isomerisierung zu Azepinen wichtig.



Da sämtliche bisher bekannten Methoden zum Aufbau dieser Azabicyclen zu N-substituierten Derivaten führen ^{*)}, soll auch im Hin-

*) Bei der Reaktion von Pyrrol mit Hexafluorobutan läßt sich intermediär das N-unsubstituierte Azanorbornadien **i** nachweisen ⁵ⁱ⁾.





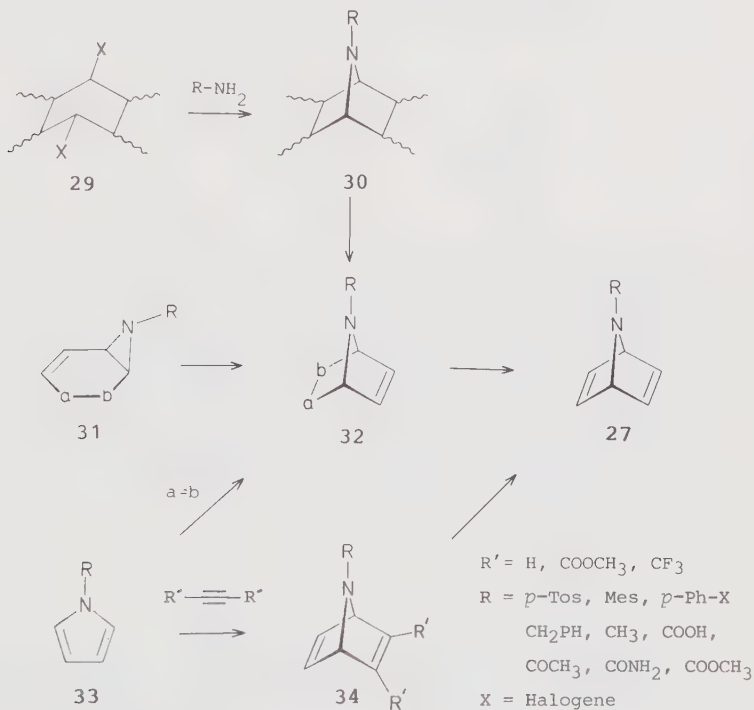
blick auf die zu erwartende schwierige Manipulierbarkeit der freien Basen **10** bzw. **13** zunächst die Darstellung der N-substituierten Heterocyclen **27** bzw. **28** angegangen werden. Anschließende Versuche sollen klären, inwieweit die ausgewählten Schutzgruppen abgespalten werden können.

2.2. Das C-unsubstituierte Azanorbornadien

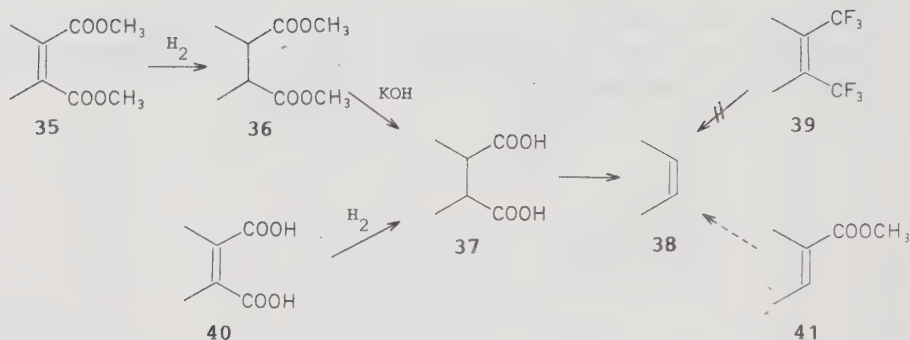
Für den Aufbau des Azabicyclo[2.2.1]heptan-Systems boten sich mehrere Möglichkeiten an ^{42a)}: z.B. die 1,4-Überbrückung von substituierten Cyclohexanderivaten **29** zu den Azanorbornanen **30** ⁴²⁾, die 2-Vinylaziridin-3-Pyrrolin-Umlagerung von Iminocyclohexenen **31** zu den Azanorbornenen **32** ⁴⁴⁾ oder die *Diels-Alder*-Reaktion von substituierten Pyrrolen **33** zu **32** oder den Azanorbornadienen **34** ⁵⁻⁷⁾. Die auf diesen Wegen erhaltenen Produkte sind in der Regel N-substituiert.

Die Problematik des Zugangs zum C-unsubstituierten Azanorbornadien **27** über **30** bzw. **31** besteht darin, daß die Zwischenprodukte **32** wenig stabil sind (*Retro-Diels-Alder*-Zerfall) ⁴⁴⁾ und die Eliminierungsreaktionen selten unter ausreichend milden Bedingungen möglich sind. Aus denselben Gründen ist die zu **9** analoge Synthese

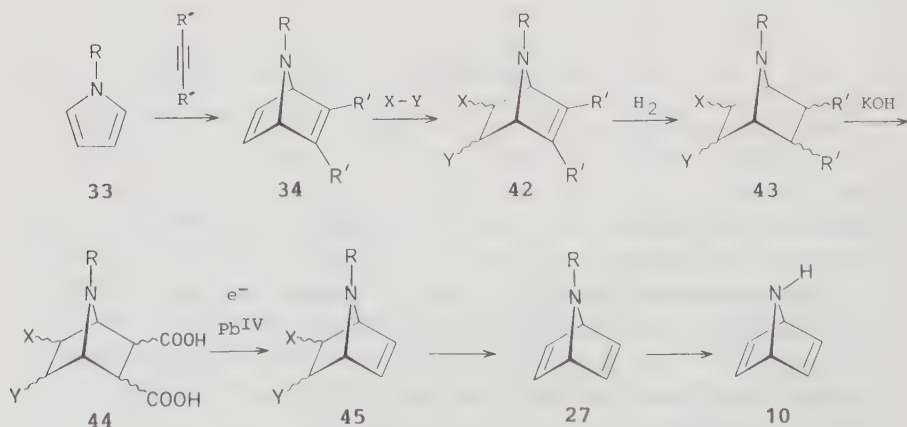
über **32** auf **27** nicht übertragbar. Als am wenigsten problematisch wurde der Abbau der über die *Diels-Alder*-Stufe eingeführten Substituenten in **34** angesehen.



Dazu sind bevorzugt die mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester eingeführten Estergruppen geeignet, da sie über die Reaktionsfolge $35 \rightarrow 36 \rightarrow 37 \rightarrow 38$ nach Hydrierung der Doppelbindung und Verseifung oxidativ zur unsubstituierten Doppelbindung abbaubar sein sollten⁴⁵⁻⁴⁷⁾. Prinzipiell ist gleiches mit den Säuregruppen in **40** möglich, jedoch verläuft die Addition von Acetylendicarbonsäure an Pyrrole mit unbrauchbar schlechten Ausbeuten^{5a)}. Für CF_3 - oder monoestersubstituierte Doppelbindungen **39** und **41** sind keine oder drastische bzw. vielstufige Abbaureaktionen bekannt⁴⁸⁾.



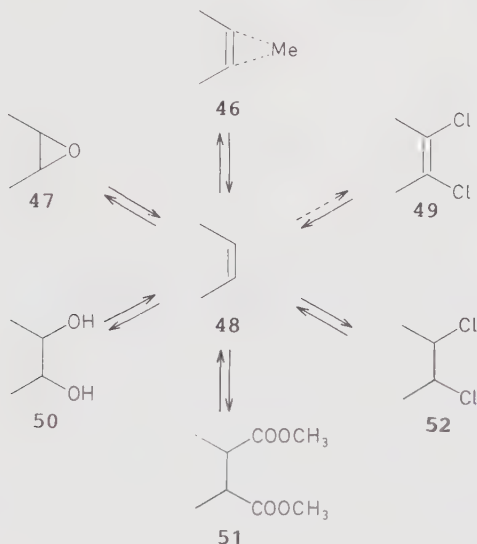
In Anlehnung an das von A.P. Marchand ⁴⁹⁾ bei der Darstellung des Azanorbornens 45 (R=Tos, COOCH₃, X=Y=H) erfolgreiche Vorgehen wurde folgende Synthese konzipiert: Nach Schutz der unsubstituierten Doppelbindung im Diester 34 wird die substituierte Doppelbindung in 42 zu 43 hydriert und nach dem Verseifen die Dicarbonsäure 44 oxidativ mit Bleitetraacetat oder elektrolytisch zu 45 abgebaut. Die Abspaltung der Schutzgruppe sollte das unsubstituierte Dien 27 liefern.



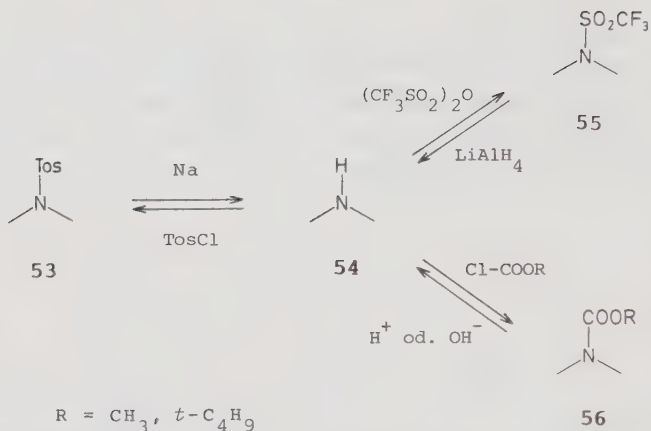
X, Y = Schutzgruppen R' = COOCH₃

	a	b	c
R	p-Tos	SO ₂ CF ₃	COOCH ₃

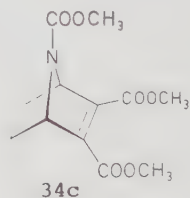
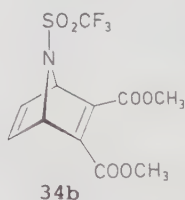
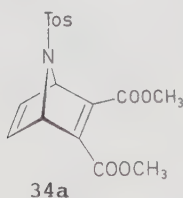
Die Epoxidation (zu **47**), die Hydroxylierung (zu **50**), die Halogenaddition (zu **49** bzw. **52**) oder die Metallkomplexierung (zu **46**) sind übliche Methoden, eine Doppelbindung (**48**) zu schützen⁵⁰⁾. Die Brauchbarkeit dieser Methoden - sowie einer weiteren über die Diester **51** - für die Synthese von **27** war zu überprüfen.



Des weiteren ist im Hinblick auf die Darstellung der freien Base **10** die Wahl des N-Substituenten u.a. wegen der Beschränkungen der *Diels-Alder*-Stufe **33**→**34**^{5,22,42)} nicht frei. Der Substituent am Stickstoff muß als Schutzgruppe fungieren und unter milden Bedingungen abspaltbar sein^{50a,51)}. Eine geeignete Schutzgruppe, die den Verbindungen im allgemeinen auch gute Kristallisationseigenschaften verleiht, ist die Tosylgruppe. Die N-Tosyl-Bindung in **53** ist gegen viele Reagenzien inert und durch Alkalimetall spaltbar. Die Trifluormethansulfonylgruppe ist gleichermaßen als Schutzgruppe für **54** geeignet und kann in **55** schonend mit Lithiumaluminiumhydrid abgespalten werden⁵²⁾. Die Estergruppe kommt ebenfalls in Betracht, da die Urethane **56** durch Säure oder Base spaltbar sind^{50a,51)}.



Von den daher in Frage kommenden Azanorbornadienen **34a-c** wurde der nach *R. Fuchs* ^{5f, 53)} in ausreichenden Mengen leicht zugängliche *N*-Tosyl-Diester **34a** für die ersten Versuche eingesetzt.

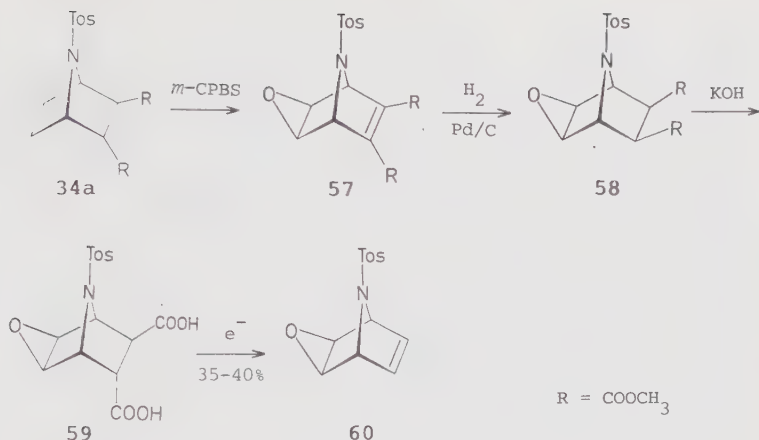


2.2.1. Alternativwege über das Epoxid und das Diol

Die Epoxidierung als Schutz für Olefine (**48**) wurde in letzter Zeit zunehmend attraktiver, da eine Vielzahl von Reagenzien zur Regenerierung der Doppelbindung aus den Epoxiden (**47**) bekannt wurden ⁵⁴⁻⁵⁶⁾.

34a reagiert mit einem Überschuß an *m*-Chlorperbenzoesäure ^{*)} innerhalb von drei Tagen in mit Dinatriumhydrogenphosphat gepufferter Chloroformlösung in 75% Ausbeute zu dem leicht kristallisierenden, thermisch bis ca. 140 °C stabilen, luftunempfind-

*) Fußnote siehe nächste Seite.



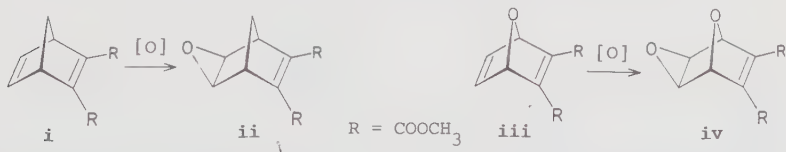
lichen Epoxid 57 ^{*)} (Smp. 138 °C). Es ist spektroskopisch vollständig charakterisiert (s.a. Abb. 33).

Die Hydrierung von 57 über Palladium-Altivkohle in Methanol bei 25 °C liefert nach Aufnahme von einem Äquivalent Wasserstoff nach Ausweis des ¹H-NMR-Spektrums (s. Abb. 36) den kristallinen *exo-exo*-Diester 58 (81%; Smp. 194 °C), ohne daß Produkte *iso-*

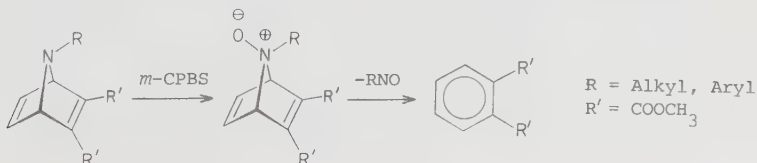
^{*)} Bei 150 °C zersetzt sich 57 in benzolischer Lösung (innerhalb von ca. 2 h) zu einem komplexen, nicht analysierten Produktgemisch (mindestens fünf Komponenten).

Fußnote der vorhergehenden Seite.

i läßt sich mit Peressigsäure bei 45 °C 57), iii mit Perbenzoesäure bei Raumtemperatur 2j, 3c) zu den Epoxiden ii bzw. iv umsetzen.



Bei *N*-Aryl- bzw. *N*-Alkylazanorbornadienen dagegen erfolgt die Oxidation am Stickstoff 58):



lierbar sind, die sich aus einer möglichen Hydrierung des Epoxidrings ableiten.

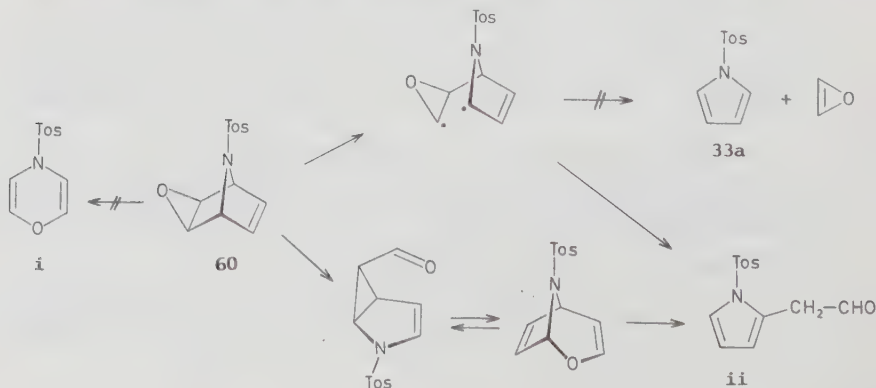
In 50 proz. wässrigem Methanol wird quantitativ die Dicarbonsäure **59** (Smp. 215 °C) freigesetzt; die thermodynamisch günstige *trans*-Anordnung der Säuregruppen (basenkatalysierte Epimerisierung) folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 37).

Nach oxidativer Decarboxylierung der Dicarbonsäure mit Bleitetraacetat in Pyridin ⁴⁶⁾ wird trotz starker CO₂-Entwicklung kein monomeres Reaktionsprodukt, sondern ausschließlich Polymermaterial isoliert. Dagegen führt die elektrolytische Decarboxylierung in einem Pyridin/Wasser-Gemisch (70:8 v/v) mit überschüssigem Triethylamin zum Erfolg ⁴⁷⁾. Bei einer konstanten Spannung von 80 V ist nach ca. 40 h kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Die chromatographische Aufarbeitung liefert in Ausbeuten von 35-40% das kristalline (Schmp. 145 °C (Zers.)), sich bei Raumtemperatur langsam, bei 150 °C schnell zersetzende ^{*}), farblose Olefin **60**.

Das ¹H-NMR-Spektrum mit drei Signalen für die Gerüstprotonen und den typischen Signalen des Tosylrestes ist charakteristisch für die tricyclische *exo*-Struktur; auch stehen die anderen spektroskopischen Daten im Einklang mit der Struktur.

^{*})

In Acetonitril isomerisiert **60** bei 130 °C zu einem Produktgemisch (mindestens drei Produkte), dessen Hauptbestandteil laut ¹H-NMR-Analyse **ii** sein dürfte. **33a** und **i** sind nicht Bestandteil des Pyrolyсата.



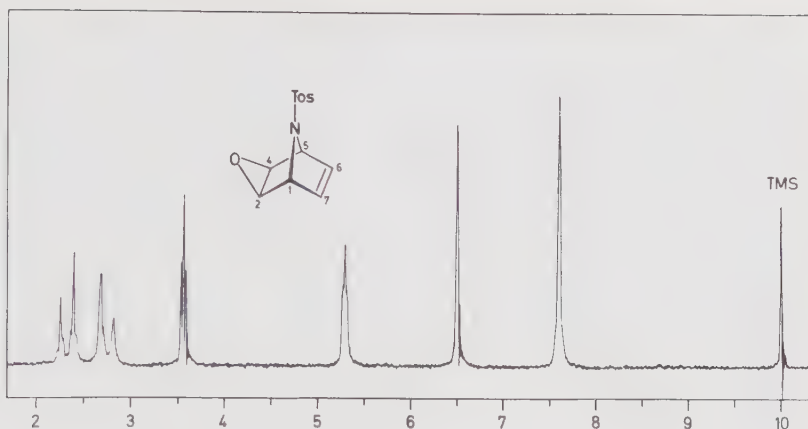
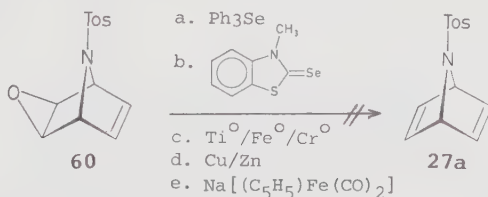


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von **60** in CDCl_3

τ = 2.2-2.45 (m, 2 H), 2.6-2.85 (m, 2 H), 3.56 (m, 6-,7-H), 5.30 (m, 1-,5-H), 6.49 (s, 2-,4-H), 7.60 (br.s, CH_3).

Für den letzten Schritt, die Deoxygenierung eines Epoxids, bot die Literatur zahlreiche Vorschriften ⁵⁴⁻⁵⁶), von denen allerdings wegen der strukturellen Gegebenheiten in **60** sowie der Thermolabilität und Säureempfindlichkeit ^{*)} des Edukts und Produkts nicht alle aussichtsreich erscheinen.

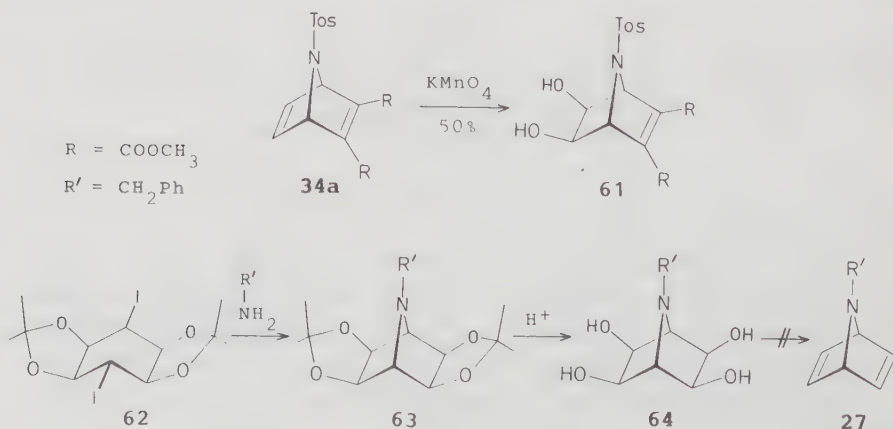


Die zweifellos eleganteste Methode ist die Reaktion von Epoxiden mit Selenderivaten über die zumindest als Zwischenprodukte postulierten Episelenide zu den Olefinen. Jedoch erhält man mit Triphenylphosphinselenid (a.) ^{55g)} und auch 3-Methyl-2-selenoxobenzothiazol (b.) ^{56c)} nicht **27a**, sondern je nach den ange-

*) Vergleiche die Untersuchungen Seite 318.

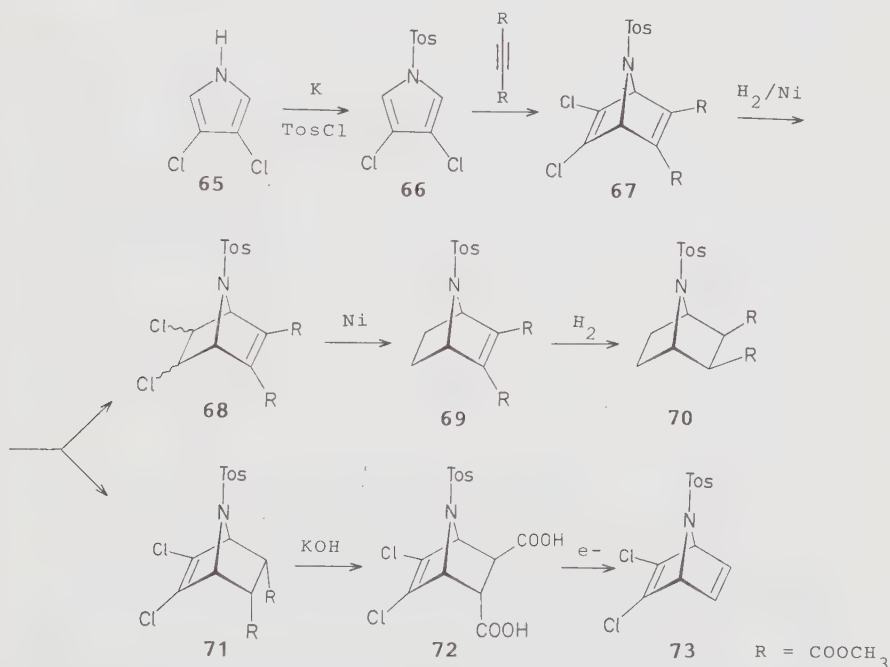
wandten Reaktionsbedingungen (molare oder katalytische Mengen CF_3COOH , $0 - 120^\circ\text{C}$) Polymere oder unumgesetztes Ausgangsprodukt. Die Säurelabilität von **60** sowie der sterisch ungünstige *endo*-Angriff und die Notwendigkeit eines *trans*-anellierten Fünfrings können als Gründe für den Mißerfolg gelten. Eine weitere, relativ schonende Methode ist die Behandlung des Epoxids mit aktiviertem metallischen Titan (aus TiCl_3 und Kalium in wasserfreiem Tetrahydrofuran (c.))^{39j,k,44,54i,p}. Hier ist zwar das Edukt nach vier Stunden Erhitzen verschwunden, jedoch läßt sich kein monomeres Produkt isolieren. Analoge Befunde wurden bei der Reaktion mit Fe^0 (c.)^{54j}, Cr^0 (c.)^{54d}, Cu/Zn (d.)^{54f} und $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (e.)^{54i,k} verzeichnet. Entweder führt die Öffnung des Epoxidrings zu instabilen Zwischenprodukten, oder das Endprodukt ist unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht stabil. Weitere Desoxygenierungsversuche wurden nicht durchgeführt.

Der Weg über das Diol **61** - es wird nach G. Just durch Hydroxylierung von **34a** mit OsO_4 gewonnen⁵⁹ - erscheint nach den Befunden von R. Keller^{43d} an **64** wenig aussichtsreich. Er konnte das Tetrol **64** aus **62** über **63** herstellen, nicht jedoch zu **27** abbauen. Entsprechende Versuche mit **61** wurden daher hintangestellt.



2.2.2. Alternativwege über die Dichloride

Die Hydrierung der unsubstituierten Doppelbindung in **34a** verläuft wesentlich schneller als die der estersubstituierten ⁵³⁾. Durch Einführung von Chlorsubstituenten zu **67** sollten sich die Reaktivitätsverhältnisse soweit ändern, daß, wenn nicht ausschließlich, so zumindest partiell auch die estersubstituierte Doppelbindung hydriert wird. Nach Abbau der Estergruppen zum Olefin sollten die Chlorsubstituenten nach Standardverfahren ^{60,61)} abspaltbar sein. Auch hier wird das Amin als Tosylat geschützt.



67 läßt sich aus Dichlor-tosylpyrrol **66** - Darstellung aus Dichlorpyrrol **65** ⁶²⁾ und Tosylchlorid - und überschüssigem Acetylendicarbonsäure-dimethylester in recht guter Ausbeute (82%) kristallin erhalten (Schmp. 137 °C) (¹H-NMR-Spektrum s. Abb. 42). Die katalytische Hydrierung (Raney-Nickel/Methanol) liefert nach Aufnahme von 1.3-1.5 Äquivalenten Wasserstoff drei Produkte. Bei

dem durch fraktionierte Kristallisation leicht abtrennbaren Hauptprodukt (Ausbeute 54%) handelt es sich um das gewünschte Produkt **71** ($^1\text{H-NMR}$ s. Abb. 44). Es ist vor allem durch die ^{13}C -chemische Verschiebung der Estercarbonyl-Kohlenstoffatome von **68** zu unterscheiden. Die C=O -Signale α,β -ungesättigter Ester liegen bei deutlich höherem Feld als die gesättigter Ester ($\delta_{\text{C=O}}$ (in **71**) = 168.6 ppm; $\delta_{\text{C=O}}$ (in **67**) = 161.4 ppm)⁶³⁾.

Die beiden Nebenprodukte - sie entstehen je nach Dauer der Hydrierung und Aktivität des Katalysators in wechselnden Verhältnissen - sind als die chlorfreien, literaturbekannten Verbindungen **69**⁵³⁾ und **70**^{5e,g)} identifiziert.

Damit haben sich die Erwartungen bestätigt. Die beiden Doppelbindungen in **67** werden mit etwa der gleichen Geschwindigkeit hydriert, wobei die *endo*-Hydrierung der estersubstituierten Doppelbindung die Hydrierung der zweiten Doppelbindung verlangsamt. Die alternative Hydrierung der chloresubstituierten Doppelbindung führt zu **68**, aus welchem dann relativ rasch durch das *Raney*-Nickel Chlor eliminiert wird^{*)}; das entstandene **69** nimmt rasch ein Äquivalent Wasserstoff auf^{5a,b,g)}.

Die basische Verseifung des Diesters **71** (10% Kaliumhydroxid in Methanol/Wasser 1:1, 25 °C, 12 h) liefert unter Epimerisierung die *trans*-Dicarbonsäure **72** ($^1\text{H-NMR}$ s. Abb. 46) in 90% Ausbeute (Schmp. 181 °C).

Nach der elektrolytischen Decarboxylierung von **72** unter den bei **59** erfolgreichen Bedingungen (Pyridin/Wasser/Triethylamin, 25 °C, 80 V, ca. 40 h) erhält man in einer Ausbeute von 37% (Rest: Polymere) das Dichlorazanorbornadien **73**, welches in Form farbloser, licht- und luftunempfindlicher, langer Nadeln kristallisiert (Schmp. 160 °C). Strukturbeweisend ist neben Elementaranalyse, UV- und IR-Spektren das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem typischen AA'MM' -Muster der Gerüstprotonensignale.

*) Für die Halogeneliminierung aus vicinalen Dihalogeniden mit *Raney*-Nickel vergleiche Lit. 64).

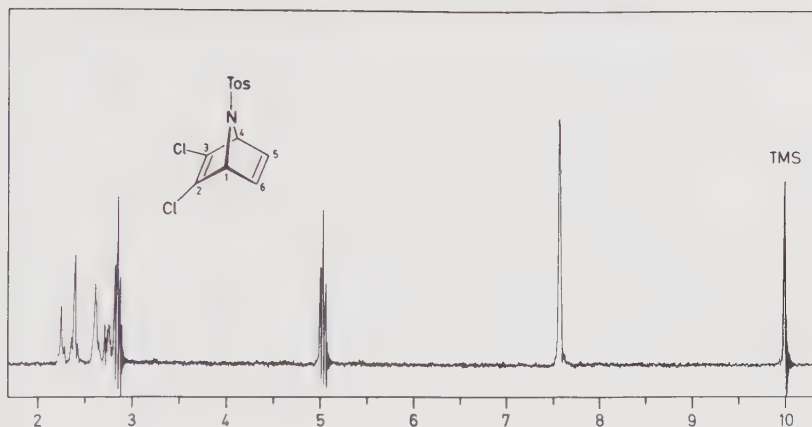
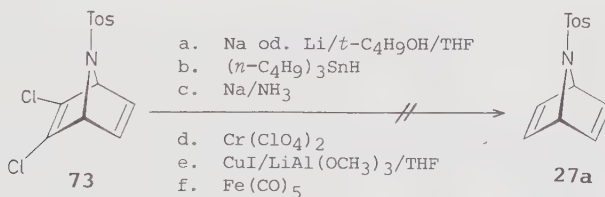


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von **73** in CDCl_3

$\tau = 2.2\text{--}2.45$ (m, 2 H), $2.55\text{--}2.8$ (m, 2 H), 2.83 (m, 5-,6-H), 5.02 (m, 1-,4-H), 7.57 (s, CH_3).

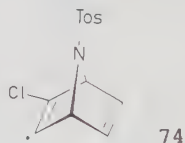
Für den letzten entscheidenden Schritt - die Enthalogenerung, d.h. die Abspaltung der zum Schutz vor Hydrierung eingeführten Chloratome - zu **27a** stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung ^{60,61}).



Die Reaktion mit Natrium oder Lithium/*t*-Butanol in Tetrahydrofuran wurde an Alkyl- und Vinylhalogeniden ^{60,65}), insbesondere auch an halogensubstituierten Norbornadienen ⁶⁶) erfolgreich angewandt. Versetzt man **73** in wasserfreiem Tetrahydrofuran mit *t*-Butanol und Natrium (oder Lithium) und erhitzt rückfließend, so ist auch nach mehreren Stunden neben geringen Mengen Polymeren nur Ausgangsprodukt nachweisbar; das Alkalimetall wird nahezu quantitativ zurückgewonnen. Man kann annehmen, daß eine Polymer-schicht an der Oberfläche des Metalls die Weiterreaktion (Poly-

merisation) verhindert. Auch bei der Einwirkung überschüssigen Tri-*n*-butyl-zinnhydrids ^{61a)} unter verschiedenen Bedingungen (mit und ohne Lösungsmittel, 20-140 °C) bleibt **73** praktisch quantitativ erhalten.

Mit Chrom(II)perchlorat ^{54d)}, CuI / LiAlH(OCH₃)₃ in Tetrahydrofuran ^{61c)}, Eisenpentacarbonyl in Di-*n*-Butylether ^{61b)} und Natrium in flüssigem Ammoniak ⁶⁵⁾ ist eine Enthalogenerung ebenfalls nicht gelungen; in allen diesen Fällen ist nach Verbrauch von **73** im Reaktionsgemisch kein monomeres Folgeprodukt nachweisbar. Möglicherweise ist das als Zwischenprodukt erwartete Vinylradikal **74** hierfür verantwortlich.

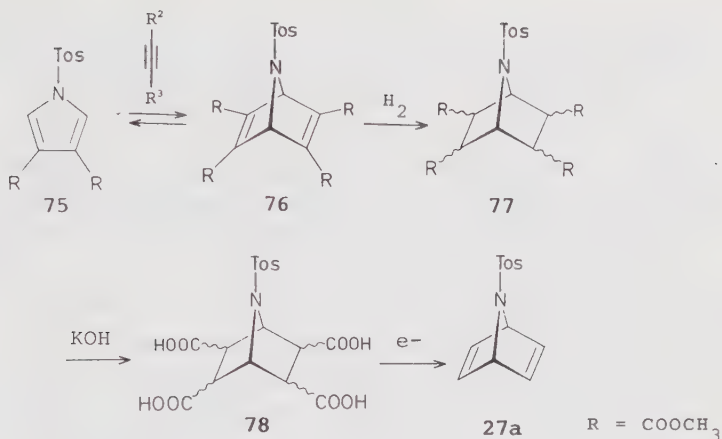


Führte der Weg über **49** (s. Schema S. 291) nicht zum Erfolg, so ist auch der Weg über die gesättigten Dihalogenide **52** ebenfalls nicht gangbar, da **42** (X=Halogen), wie die Hydrierung von **67** belegt, und wie eigene Bromierungsversuche an **34a** zeigen, nicht zugänglich ist.

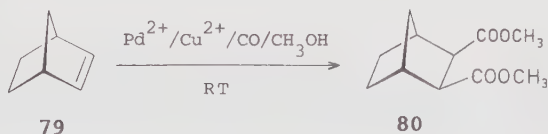
Eine gezielte Komplexierung der unsubstituierten Doppelbindung in **34a** durch Metalle wäre ein eleganter Schutz vor Hydrierung. Bei Anwesenheit von äquimolaren Mengen Silbernitrat ⁶⁷⁾ läßt sich **34a** in methanolischer Lösung über Palladium-Aktivkohle jedoch nicht hydrieren. Die mit Na[(C₅H₅)Fe(CO)₂] am Norbornadien exerzierte Komplexierung von nur einer Doppelbindung ⁶⁸⁾ läßt sich auf **34a** ebenfalls nicht anwenden. Der 1:1-Komplex nimmt über Palladium-Aktivkohle schnell ein und langsam ein weiteres Mol Wasserstoff auf.

2.2.3. Alternativweg über die Tetracarbonsäure

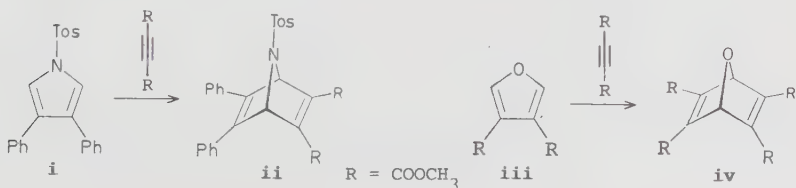
Von den bisherigen Versuchen, im Azabicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst eine Doppelbindung einzuführen, hatte nur die elektrolytische Decarboxylierung der Dicarbonsäure Erfolg. Es lag daher nahe, das Azanorbornadien **27** durch Wiederholung dieser Abbaureaktion herzustellen.



Hierzu sollte der Tetraester **77** über **76** gewonnen und zu **78** verseift werden. Das Pyrrol **75** (R=COOCH₃)⁵⁷⁾ setzt sich jedoch mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (bis zwanzigfachem Überschuß) bei Temperaturen von 100-160 °C und Reaktionszeiten bis zu hundert Stunden nicht nachweislich um (DC- und ¹H-NMR-Kontrolle). Die hohe Tendenz zur Retro-Diels-Alder-Reaktion ist einer der plausiblen Gründe für das Scheitern der Reaktion *). Als Ausweg kam die von D.E. James und J.K. Stille⁶⁹⁾ an acyclischen und cyclischen Verbindungen untersuchte palladiumkatal-



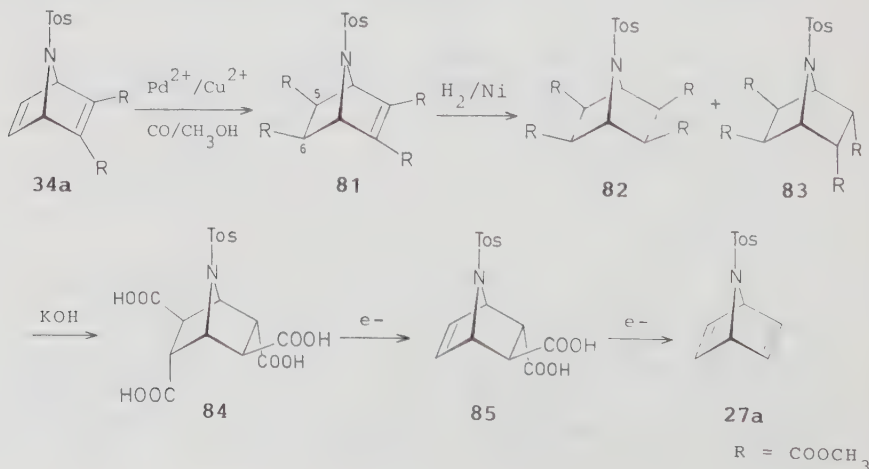
*) Vergleiche die Reaktionen **i**→**ii** 6c) und **iii**→**iv** 4g).



lysierte Carbonylierung von Monoolefinen in Betracht; sie führt beim Norbornen **79** unter schonenden Bedingungen (Raumtemperatur) bei Anwesenheit von Methanol in guten Ausbeuten (>80%) zum *exo-cis*-Norbornandiester **80**.

Rührt man eine methanolische Lösung von **34a** unter Zusatz katalytischer Mengen Palladium(II)chlorid und äquimolarer Mengen Kupfer(II)chlorid bei Raumtemperatur im Autoklaven zehn Stunden lang unter einem konstanten Druck von drei bar Kohlenmonoxid, so erhält man nach extraktiver Entfernung der anorganischen Verbindungen als einziges Reaktionsprodukt den farblosen, leicht kristallisierenden, luftstabilen Tetraester **81** (Schmp. 155 °C; Ausbeute 88%). Laut ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 49) - zwei Ester- und zwei Singulettensignale für die Gerüstprotonen - sind die Substituenten an C-5,-6 *exo*-orientiert.

Die Hydrierung von **81** über Raney-Nickel ist bei 50 °C unter dem Wasserstoffdruck von hundert bar ausreichend schnell (48 h) und führt nahezu quantitativ zu einem Gemisch der Isomeren **82** und **83** (Verhältnis 2:1). Eine - für die Weiterreaktion entbehrliche - Trennung gelingt chromatographisch und ermöglicht die Charakterisierung der reinen Isomeren. Das Hauptprodukt ist durch die Einfachheit des ^1H -NMR-Spektrums (s. Abb. 51) als das all-*exo*-Iso-



mere **82** ausgewiesen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Nebenprodukts **83** (s. Abb. 53) bestätigt die strukturellen Gegebenheiten (bis-*exo*-bis-*endo*) ebenfalls eindeutig.

Die Verseifung der Tetraester **82** und **83** mit Kaliumhydroxid in Methanol/Wasser 1:1 bei Raumtemperatur (16 h) liefert praktisch quantitativ und einheitlich die Tetracarbonsäure (Schmp. 285 °C, Zers.), der auf Grund des Aufspaltungsmusters im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 55) die all-*trans*-Struktur **84** zukommt.

Die elektrolytische Decarboxylierung - wie bei den Dicarbonsäuren **59** und **72** in einem gut gerührten Pyridin/Wasser/Triethylamin-Gemisch bei 25 °C bei konstant 80 V Spannung durchgeführt - ist nach 50 h beendet. Die chromatographische Aufarbeitung liefert das farblose, leicht kristallisierende, luft- und lichtunempfindliche Dien **27a** (Schmp. 129 °C) in einer erwartet niedrigen, noch nicht unbedingt optimierten Ausbeute von 13% (Rest: Polymere) *).

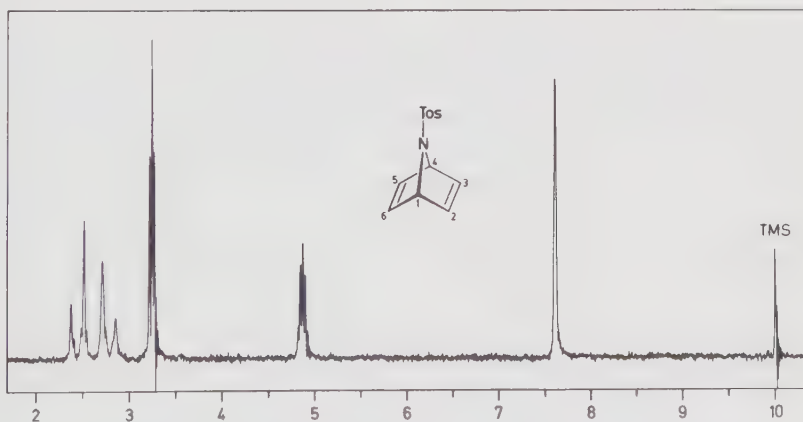


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von **27a** in CDCl_3

τ = 2.3-2.55 (m, 2 H), 2.65-2.9 (m, 2 H), 3.24 (m, 2-,3-,5-,6-H), 4.86 (m, 1-,4-H), 7.61 (s, CH_3).

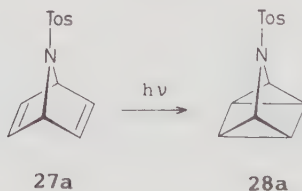
*) Die als Zwischenprodukt auftretende Dicarbonsäure **85** kann weder am Ende, noch während der Reaktion nachgewiesen werden.

Das UV-Spektrum von **27a** ist durch einen für den Tosylrest typischen Kurvenzug repräsentiert. Charakteristisch sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit Signalen für die Tosylgruppe und das unsubstituierte Norbornadiengerüst (Tab. 3). Gegenüber denen der substituierten Vertreter weisen sie die von den carbo- und oxaheterocyclischen Bicyclen her bekannten Verschiebungsdifferenzen auf (Tabelle 2). Auffallend ist wiederum die große C-H-Kopplungskonstante der Olefine. Mit 182 Hz ist sie noch etwas größer als beim Oxanorbornadien (Tabelle 3).

2.3. Darstellung von *N*-Tosylquadricyclan

Die Photoisomerisierung von C- und N-substituierten Azanorbornadienen **25** liefert, von wenigen Ausnahmen abgesehen, bei direkter (längstwellige Absorption im Dienteil) oder sensibilisierter (langwellige Absorption im N-Substituenten) Belichtung einheitlich die entsprechenden C- und N-substituierten Azaquadricyclane **26** ^{6,7,)}.

Auch bei der photochemischen Isomerisierung des Diens **27a** ist die sensibilisierte Reaktionsführung wegen der langwelligen, alles überlagernde Absorptionsbanden des N-Substituenten die Methode der Wahl. Die Belichtung von **27a** mit pyrexgefiltertem Licht in Aceton bei -30°C ergibt quantitativ den Tetracyclus **28a**. Bei



dessen Isolierung (Abdestillieren des Lösungsmittels, Umkristallisieren) muß zur Vermeidung thermischer Folgereaktionen sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Temperatur 25°C nicht übersteigt (vergl. Kapitel 4). Die farblosen, sich bei Raumtemperatur langsam gelb färbenden Kristalle (Schmp. bei schnellem Aufheizen 125°C (Zers.); bei langsamem Aufheizen Gelbfärbung, Schmp. 169°C

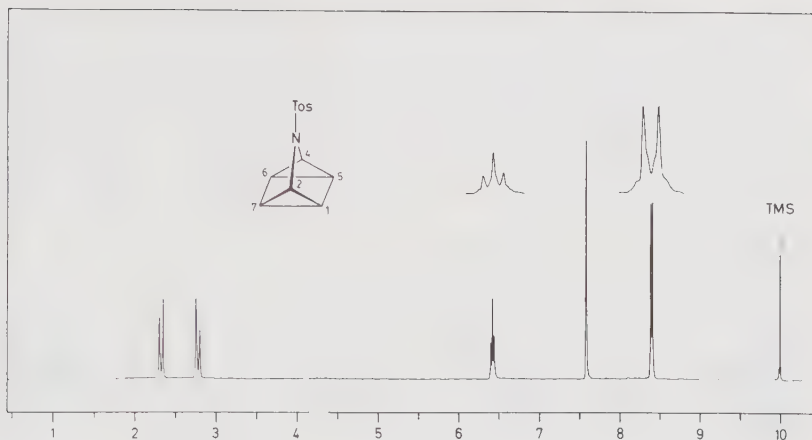


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz) von **28a** in CDCl_3

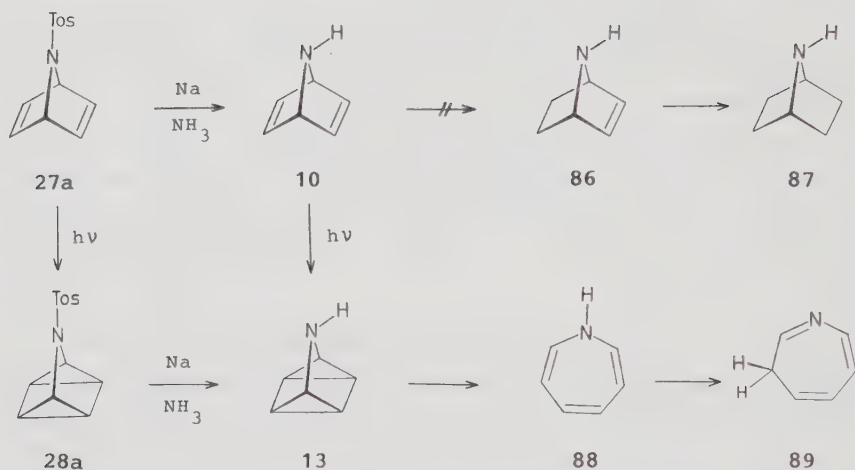
$\tau = 2.25\text{--}2.4$ (m, 2 H), $2.7\text{--}2.85$ (m, 2 H), 6.42 (m, 2-,4-H), 7.58 (s, CH_3), 8.40 (m, 1-,5-,6-,7-H).

(Zers.), (**129**) von **28a** sind nur unterhalb -20°C unzersetzt haltbar. Die UV-, IR- und ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten entsprechen den Erwartungen (vergl. auch Tabelle 2 und 3).

2.4. Versuche zur Darstellung der freien Basen **10** und **13**

Für die Detosylierung von Toluolsulfonsäureamiden **53** insbesondere mit Natrium in flüssigem Ammoniak oder mit Natrium-Naphthalin in Tetrahydrofuran bietet die Literatur eine Vielzahl von Beispielen^{49,50a,51,72}. Für die Darstellung der freien Basen **10** und **13** gibt es weiterhin zwei prinzipielle Wege: die Abspaltung der Schutzgruppe in **27a** und anschließende Photoisomerisierung zu **13**, oder die Detosylierung von **28a** und metallkatalysierte Isomerisierung zu **10**; wegen der erwarteten Thermolabilität von **13** wird zunächst nach dem ersteren Verfahren vorgegangen.

Versetzt man eine Lösung von **27a** in flüssigem Ammoniak mit so viel Natrium (ca. sechs Äquivalente), daß die blaue Farbe mindestens eine min lang bestehen bleibt, so erhält man nach üblicher säurefreier Aufarbeitung in sehr mäßiger Ausbeute von ca. 10% (Rest:

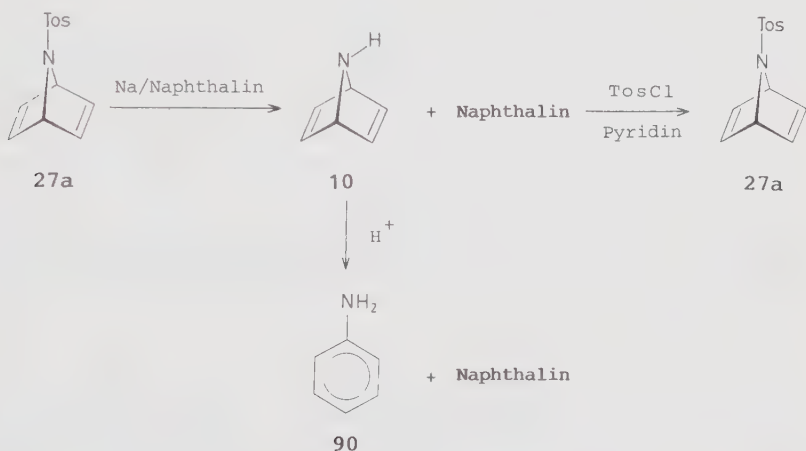


Polymere) ein Gemisch mehrerer Produkte, deren Strukturaufklärung bisher nicht gelang. Mit Sicherheit sind jedoch **10**, dessen Hydrierungsprodukte **86**⁴⁹⁾ bzw. **87**^{43c,70)} oder Isomerisierungsprodukte wie Anilin oder auch **89**⁷¹⁾ ausgeschlossen, da sie auf Grund ihrer charakteristischen ¹-NMR-Signale leicht hätten identifiziert werden können. Dieser Mißerfolg ist wohl darauf zurückzuführen, daß nicht nur die reduktive Spaltung der N-S-Bindung, sondern auch die Reaktion mit den Doppelbindungen des Norbornadienteils zu unübersichtlichen Folgeprodukten führt.

Bei Einwirkung von überschüssigem Natrium-Naphthalin⁷²⁾ (ca. sechs Äquivalente) auf eine Lösung von **27a** in Tetrahydrofuran bei -78 °C ist nach vollständigem Verschwinden des Ausgangsprodukts und säurefreier Aufarbeitung im Gemisch mit Naphthalin ein Produkt entstanden, bei dem es sich auf Grund des Roh-¹H-NMR-Spektrums (Signale bei $\tau = 3.2$ mit "Triplett"-Struktur) um das N-unsubstituierte Azanorbornadien **10** handeln könnte. Trotz mehrfacher Anstrengungen (fraktionierte Kristallisation, Kurzwegdestillation, Chromatographie, Komplexbildung mit Silberionen) konnte dieses Produkt nicht von Naphthalin getrennt werden.

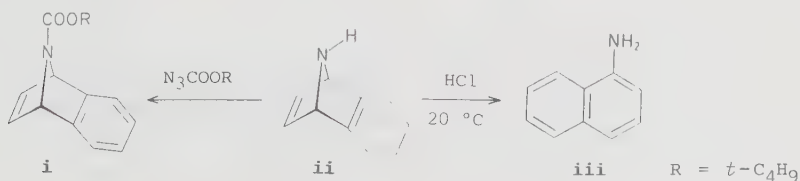
Die Verbindung ist destillierbar (für **10** erwartet man einen Sdp. von 140-160 °C) und liefert beim Ansäuern mit verdünnter Salz-

säure das von den anderen Reaktionsprodukten abtrennbare Anilin **90** (Ausbeute 27% bezogen auf **27a**). Beim Versetzen der wasserfreien, oben erhaltenen Reaktionslösung mit überschüssigem Tosylchlorid und Pyridin als Base erhält man das *N*-Tosyl-Azanorbornadien **27a** zurück, das chromatographisch isoliert und charakterisiert werden kann (Ausbeute ca. 35% bezogen auf **27a**)^{*)}.



Bei dem alternativen Versuch, **28a** mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei -78 °C zu enttosylieren, findet man nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur neben Polymermaterial in ca. 20% Ausbeute ein Produkt, bei dem es sich um das 3*H*-Azepin **89**⁷¹⁾ handelt. Offensichtlich läßt sich die Schutzgruppe abspalten, das unsubstituierte Azagerüst **13** bzw. dessen Anion lagert aber zum 1*H*-Azepin

*) **10** verhält sich chemisch wie das Benzo-azanorbornadien **ii**^{7h)}. Dieses gibt mit Salzsäure bei 20 °C α-Naphthylamin **iii** und läßt sich mit Azidoameisensäureester in das Urethan **i** überführen.

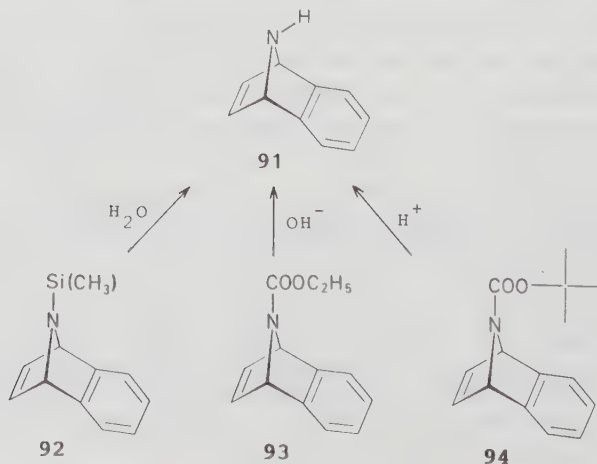


88 um, welches zu 89 isomerisiert. Versuche mit Natrium-Naphthalin wurden wegen der bei 27a aufgetretenen Isolierungsschwierigkeiten nicht durchgeführt. 13 müßte jedoch bei direkter oder sensibilisierter Belichtung von isoliertem 10 bei möglichst tiefer Temperatur darstellbar sein.

2.5. Zusammenfassung

Von den verschiedenen Alternativwegen zum *N*-Tosyl-Azanorbornadien führt der nach den Erfahrungen mit 60 und 73 konzipierte Weg über die elektrolytische Decarboxylierung der Tetracarbonsäure 84 zum Erfolg. Die ausbeutemäßig wenig befriedigende Kolbe-Elektrolyse wird durch die einfache Zugänglichkeit der sämtlich kristallin anfallenden Vorstufen der Tetracarbonsäure akzeptabel. Die Entfernung der Tosylgruppe bei 27a gelingt zwar mit Natrium-Naphthalin, jedoch lassen bislang nicht überwundene Isolierungsschwierigkeiten eine eindeutige Charakterisierung der freien Base 10 nicht zu.

Die Übernahme der bei der Synthese des *N*-unsubstituierten Benzo-azanorbornadiens 91 angewandten Methoden - saure Urethan-Spaltung bei 94 ^{7h)} (verdünnte Salzsäure, 0 °C), alkalische Urethan-Spaltung bei 93 ^{7p)} (10% Natriumhydroxidlösung, 6 h, 100 °C) oder hydrogenolytische Abspaltung der Trimethylsilylgruppe in 92 ^{7o,q)} -



fordert die Darstellung der entsprechend substituierten Azanorbornadiene, die Anwendbarkeit des zu **27a** führenden Weges auf **27c-e** ist jedoch nicht problemlos ^{*)}. Die aus **27a** mit Natrium in flüssigem Ammoniak freigesetzte Base **10** müßte in **27c-e** überführbar sein.

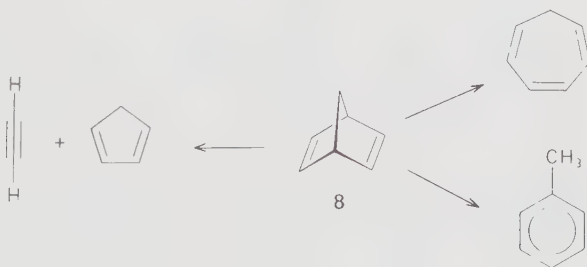
Aussichtsreich erscheint auch die Anwendung der Trifluormethansulfonylgruppe als Schutzgruppe, da deren Entfernung mit Lithiumaluminiumhydrid keine Isolierungsschwierigkeiten der freien Base mit sich bringen dürfte. Versuche diesbezüglicher Art sind im Gange.

3. Reaktionen der Heteronorbornadiene

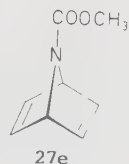
Die Zugänglichkeit des unsubstituierten Oxanorbornadiens **9** und des *N*-Tosyl-Azanorbornadiens **27a** ermöglicht einen Vergleich mit ihren substituierten Derivaten **96** und dem carbocyclischen Grundgerüst **8**.

3.1. Thermolyse der Heteronorbornadiene

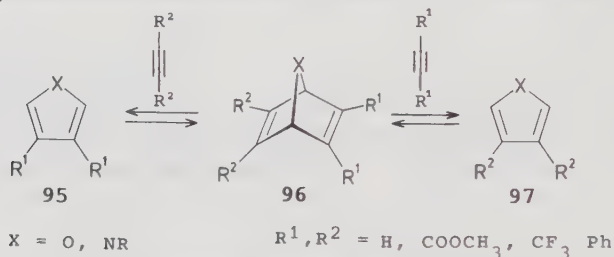
Bei der bei 320-475 °C durchgeführten Thermolyse von Norbornadien sind Toluol, Cycloheptatrien und Cyclopentadien mit Acetylen die Spaltprodukte ⁷³⁾.



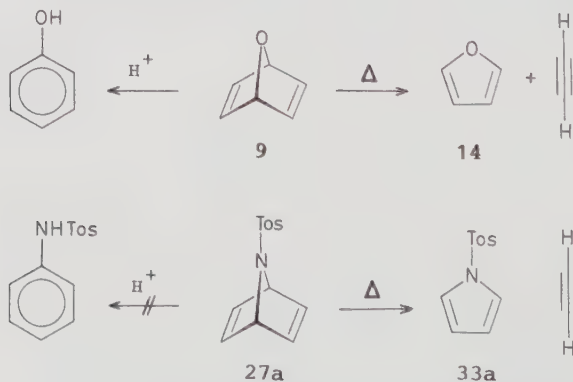
*) Inzwischen ist es nach dem bei **27a** erfolgreichen Verfahren gelungen, auch **27e** (farblose Flüssigkeit, ¹H-NMR (60 MHz): $\tau = 3.00$ (4 H), 4.57 (2 H), 6.41 (3 H)) darzustellen.



Bei substituierten Heteronorborennadienen **96** ist die Retrosplattung zu **95** oder **97** die einzig beobachtbare Reaktion, die sich bei den zum Teil recht drastischen Bedingungen (140 °C und höher) ihrer Darstellung bemerkbar macht ^{2,5,74}).



Demzufolge ist nicht überraschend, daß Oxanorborennadien **9** ebenfalls - obwohl erst ab 180 °C ($t_{1/2}$ (185 °C) = 100 min), so in säurefreier benzolischer Lösung doch ausschließlich - die Splattung zu Furan und Acetylen eingeht; sie ist nur in geringem Ausmaß (<5%) von Polymerisation begleitet. Bei Anwesenheit von Säurespuren oder Sauerstoff tritt die Polymerisation in den Vordergrund. Mit 5 proz. Schwefelsäure findet schon bei 0 °C eine α -Splattung, letztendlich zu Phenol (90%) statt ^{*)}.

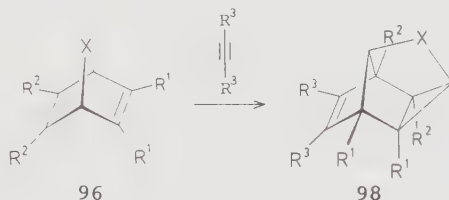


*) Auch bei einigen substituierten Oxanorborennadienen wurde die α -Splattung zu Phenolen beobachtet ^{4i,16}).

N-Tosyl-azanorbornadien **27a** ist vergleichbar stabil. Oberhalb von 180 °C ($t_{1/2}$ (185 °C) = 40 min) zerfällt es in benzolischer Lösung, allerdings wenig selektiv, wobei als einziges niedermolekulares Produkt Tosylpyrrol in ca. 35% Ausbeute nachweisbar ist. **27a** ist bei Raumtemperatur gegenüber Trifluoressigsäure stabil.

3.2. Reaktionen mit Dienophilen

Die $[2\pi+2\pi+2\pi]$ -Addition unterschiedlicher dienophiler Partner an Bicyclo[2.2.1]heptadiene ist wohl bekannt ⁹⁾.



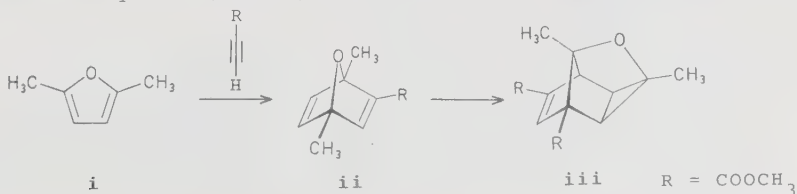
	a	b	c	d
X	CH ₂	C=CR ₂	O	N-R



Bei den mehrfach studierten Umsetzungen von **96a** ^{9a)} und **96b** ^{9b)} mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Propiolsäure-dimethylester war den Reaktionen zu **98a,b** durch Substituenten in 2-,3- und 5,6-Position Grenzen gesetzt. Dies war auch der Grund dafür, daß die Reaktionen auf die bislang nur substituiert zugänglichen Heteronorbornadiene **96c** und **96d** nicht angewendet werden konnten ^{*)}.

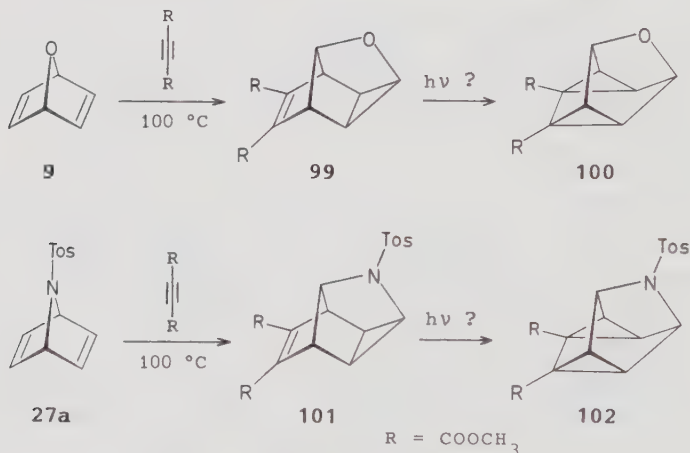
In der Tat liefert auch **9** mit einem zehnfachen Überschuß an Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 100 °C innerhalb von zwei

*) Von dem $[2+2+2]$ -Addukt **iii** als Nebenprodukt der Umsetzung von **i** mit Propiolsäure-methylester (über **ii**) wurde erst kürzlich berichtet ^{2w)}.



Stunden das chromatographisch isolierbare, farblose, kristalline $[2\pi+2\pi+2\pi]$ -Addukt **99** (Schmp. 48 °C) in 81% Ausbeute.

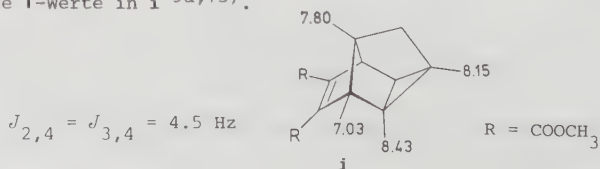
Das Azanorbornadien **27a** ergibt unter analogen Bedingungen (10facher Überschuß Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 100 °C, 7 h) einheitlich das farblose kristalline Addukt **101** (Schmp. 145 °C, Ausbeute 82%).



Die Strukturen von **99** und **101** sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert. Speziell die ^1H -NMR-Spektren weisen untereinander und mit dem des carbocyclischen Addukts **98a** ($R^1=R^2=\text{H}$, $R^3=\text{COOCH}_3$) auffallende Ähnlichkeit auf *).

99 und **101** sind Vertreter der Oxa- und Aza-tetracyclo-[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]hept-8-en Gerüste, welche prinzipiell über eine beim Carbocyclus praktizierte photochemisch induzierte $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloaddition^{9a,75,76)} als Ausgangsprodukt für die bislang unbekannten 5-Heterodeltacyclane **100** und **102** dienen könnten. Erste orientierende Vorversuche, **100** durch sensibili-

*) Vergleiche die T-Werte in i^{9a,75)}.



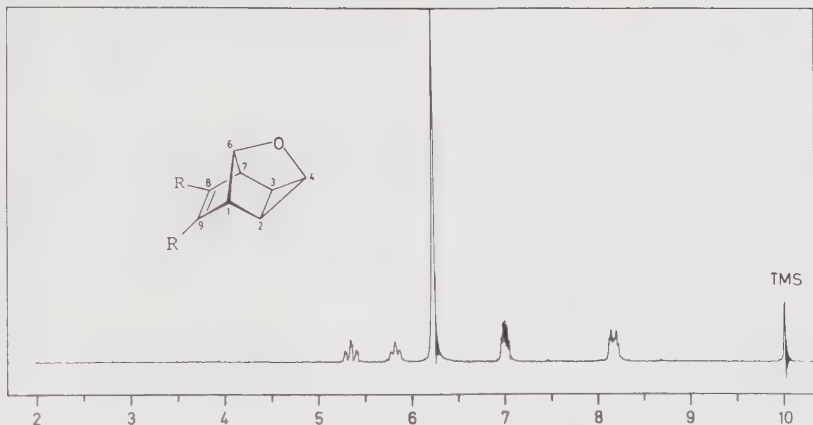


Abb. 7. ^1H -NMR-Spektrum von **99** (60 MHz) in CCl_4 ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)
 $\tau = 5.33$ (ddt, 4-H), 5.81 (ddt, 6-H), 6.22 (s, 2 CH_3), 6.99 (ddd, 1-,7-H),
 8.16 (ddd, 2-,3-H);
 $J_{1,2} = J_{3,7} = 1.2$, $J_{1,4} = J_{4,7} = 1.2$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.5$, $J_{2,4} = J_{3,4} = 3.5$,
 $J_{2,6} = J_{3,6} = 1.2$, $J_{4,6} = 0.8$ Hz.

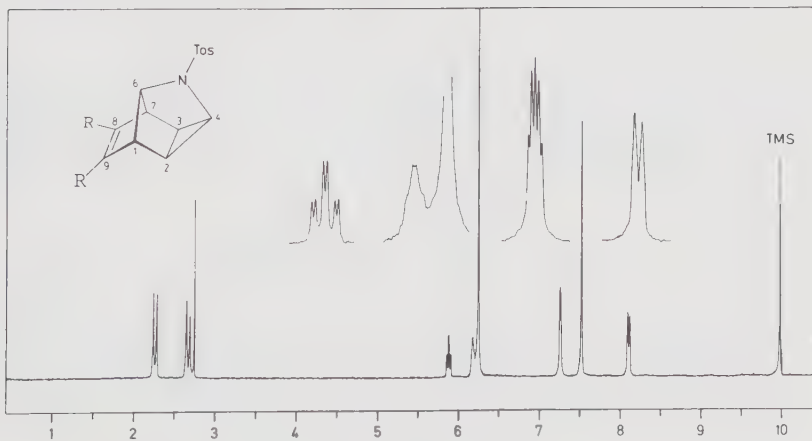
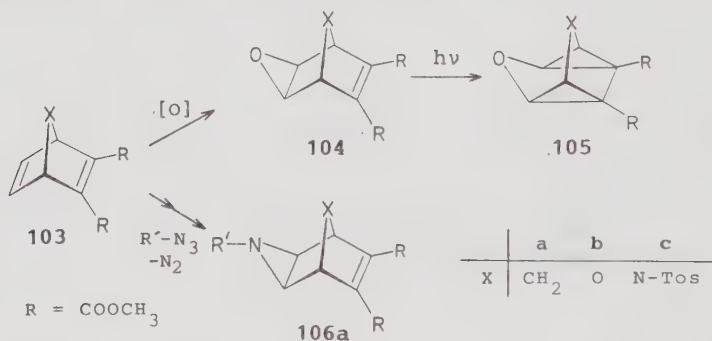


Abb. 8. ^1H -NMR-Spektrum von **101** (180 MHz) in CDCl_3 ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)
 $\tau = 2.2\text{--}2.3$ (m, 2 H), $2.6\text{--}2.75$ (m, 2 H), 5.90 (dt, 4-H), 6.20 (m, 6-H), 6.27
(s, 2 OCH_3), 7.28 (ddd, 1-,7-H), 7.54 (s, CH_3), 8.13 (ddd, 2-,3-H);
 $J_{1,2} = J_{3,7} = 1.2$, $J_{1,4} = J_{4,7} = 1.2$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.5$, $J_{2,4} = J_{3,4} =$
 4.2 , $J_{2,6} = J_{3,6} = 1.2$, $J_{4,6} = 0$ Hz.

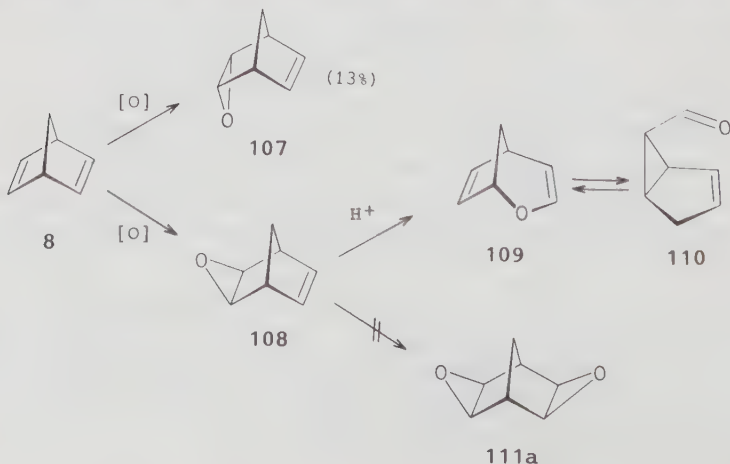
sierte Belichtung von **99** darzustellen, ergaben allerdings ausschließlich Polymermaterial.

2.3. Reaktionen mit Persäuren und Aziden

Bei den Reaktionen der substituierten Bicyclen **103** mit Persäuren und Aziden entstehen die Epoxide **104** ^{2j,3c,57)} bzw. das Aziridin **106a** ^{77,78)}, welche bezüglich ihres Photolyseverhaltens (z.B. $[2\pi+2\sigma]$ -Addition zu **105a** ⁵⁷⁾) sowie ihrer Thermo- und Säurelabilität untersucht wurden ^{57,77,78)}.

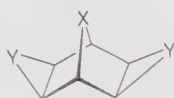


Bei der Epoxidierung des Norbornadiens ⁸⁰⁾ erhält man unter verschiedenen Bedingungen neben geringen Mengen des *endo*-Epoxids **107**

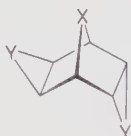


(ca. 13%) nur **109** (im Gleichgewicht mit **110**) als Isomerisierungsprodukt des *exo*-Epoxids **108**; die wahrscheinlich säurekatalysierte Umlagerung ist schneller als die Folgereaktion zu **111a**.

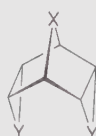
Ausgehend von **9** und **27a** war nun zu überprüfen, ob der Weg zu den Bishetero- σ -homo-norbornadienen **111** (oder **112** und **113**) - als Trishetero- σ -homobenzole^{81,82)} in theoretischer und präparativer Hinsicht von einiger Bedeutung - gangbar ist, trotz der Befunde bei **8**.



111



112

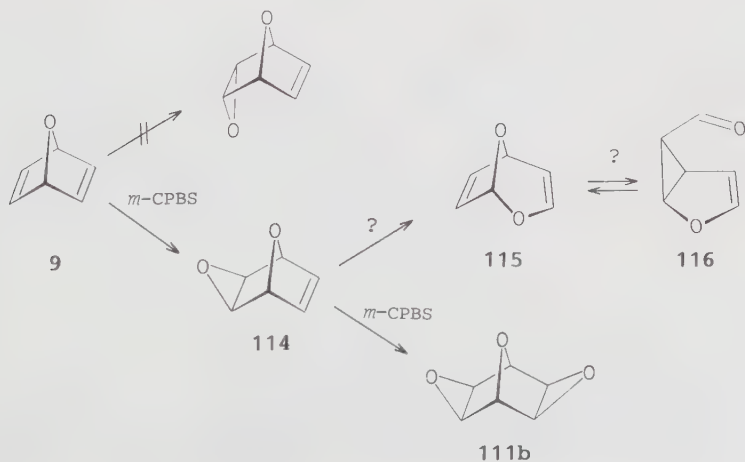


113

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
X	CH ₂	O	O	O	N-Tos	N-Tos	N-Tos	N-Tos	NCOOCH ₃
Y	O	O	N-R	CH ₂	O	N-H	N-R	NCOOCH ₃	NCOOCH ₃

3.3.1. Reaktionen des Oxanorbornadiens

Das Ergebnis der Epoxidierung von Oxanorbornadien mit *m*-Chlorperbenzoesäure war überraschend. Beim Einsatz von äquimolaren



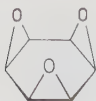
Mengen der Persäure läßt sich **9** in mit Dinatriumhydrogenphosphat heterogen gepuffert Chloroformlösung bei 0 °C einheitlich in das *exo*-Monoepoxid **114** überführen, ohne daß ein Hinweis (DC- und ¹H-NMR-Kontrolle) auf das *endo*-Epoxid oder ein Umlagerungsprodukt erhalten werden kann.

114 wird chromatographisch (Aluminiumoxid bas.) isoliert und kristallisiert (Schmp. 41 °C (Ether)); es ist bei -30 °C unbegrenzt haltbar. In Lösung und in reinem Zustand tritt bei erhöhter Temperatur (ab ca. 100 °C) Zersetzung ein, wobei neben viel Polymermaterial ein Gemisch mehrerer nicht trennbarer Produkte entsteht. Die Anwesenheit von **115** oder **116** ist laut Roh-¹H-NMR-Spektrum nicht ausgeschlossen (Aldehyd-Signale im Bereich $\tau = 0-1$); Versuche zur Trennung und Identifizierung dieser Produkte stehen noch aus.

Mit einem vierfachen Überschuß an *m*-Chlorperbenzoesäure liefert **9** analog den der bei der Darstellung von **114** eingehaltenen Reaktionsbedingungen praktisch quantitativ das *exo-exo*-Bisepoxid **111b**. Es ist durch fraktionierte Kristallisation mit Ether aus dem Reaktionsgemisch abtrennbar und liefert aus Methanol farblose, luft- und lichtunempfindliche, thermisch stabile *) lange Plättchen (Schmp. 118 °C). Dasselbe Produkt erhält man aus **114** mit dreifachem Überschuß an Persäure.

Die Strukturen von **114** und **111b** sind durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten (¹H-, ¹³C-, UV- und IR-Spektren) ..

speziell die *exo*-Anordnung der Epoxidringe durch die Kopplungskonstante ($J < 1$ Hz; s. Abb. 9 und 10) - gesichert. Das Zerfallsmuster des Massenspektrums von **111a** entspricht weitgehend dem des isomeren *cis*-Trisoxa-trishomobenzols (Benzoltrioxid) **117** ^{81b)}.



117

*) Wie erwartet kommt bei der thermischen Belastung von **111b** (ca. 650 °C, Gasphase) die $[2\sigma + 2\sigma]$ -Cycloaddition nicht zum Zuge: In dem nicht näher untersuchten Thermolysegemisch ist das interessante Trisoxa-Triasteran **i** sicher nicht enthalten (Vorversuche von G.L. McMullen).



i

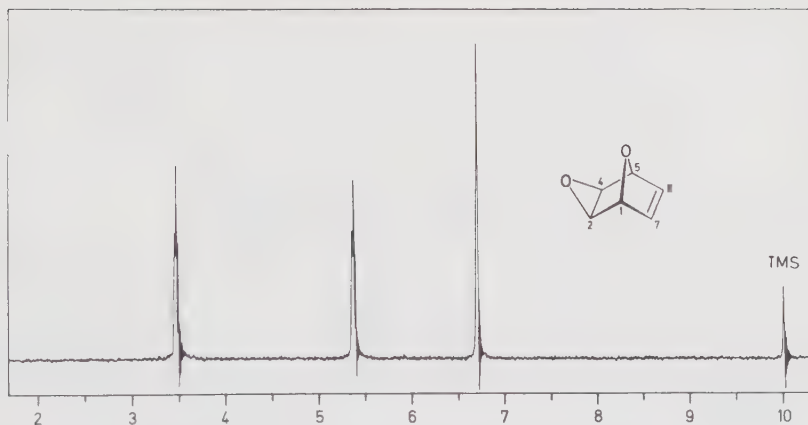


Abb. 9. ^1H -NMR-Spektrum von **114** (60 MHz) in CCl_4
 $\tau = 3.47$ (m, 6-, 7-H), 5.37 (m, 1-, 5-H), 6.70 (s, 2-, 4-H).

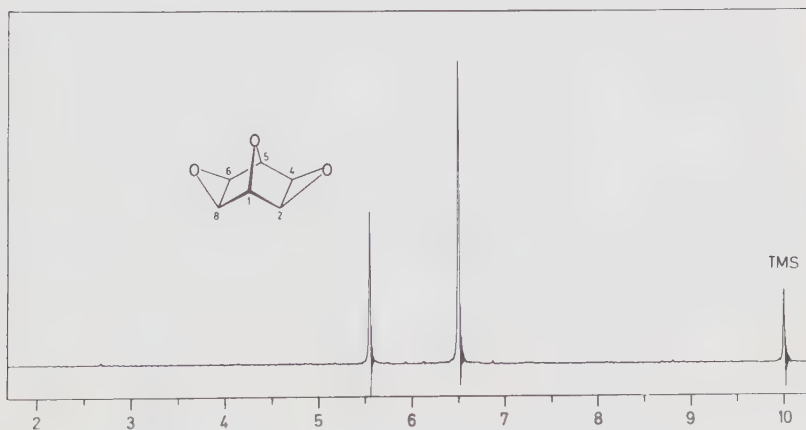
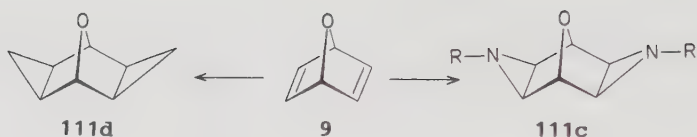


Abb. 10. ^1H -NMR-Spektrum von **111b** (60 MHz) in CDCl_3
 $\tau = 5.54$ (s, 1-, 5-H), 6.50 (s, 2-, 4-, 6-, 8-H).

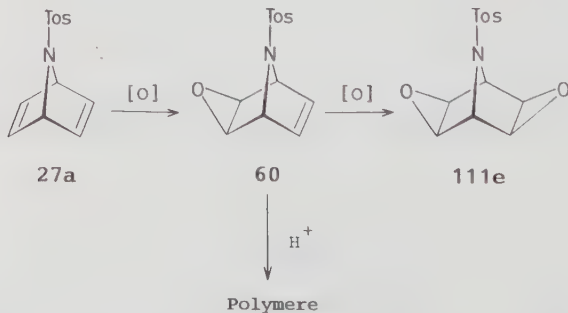
Versuche zur Herstellung des Bisaziridins **111c** ^{*)} und der Bis-homoverbindung **111d** sind geplant.

^{*)} In ersten Vorversuchen konnte mit überschüssigem Trimethylsilylazid ⁸³⁾ bei 80 °C nach vier Tagen nur Polymermaterial erhalten werden.



3.3.2. Reaktionen des Azanorbornadiens **27a**

Die Umsetzung von **27a** mit *m*-Chlorperbenzoesäure unter den wie bei **9** beschriebenen Bedingungen verläuft nicht analog: Versetzt man eine mit Dinatriumhydrogenphosphat heterogen gepufferte Chloroformlösung von **27a** mit äquimolaren oder überschüssigen Mengen an Persäure, so findet man nach langsamem Verschwinden des Edukts (ca. zwölf Stunden) weder das Monoepoxid **60** noch das Bisepoxid **111e**, sondern ausschließlich Polymere als Reaktionsprodukte. Ein unter den obigen Bedingungen durchgeführter Kontrollversuch zeigt, daß **60** (aus **59** dargestellt) schon nach ca. 1 h nicht mehr nachweisbar ist und daß keine niedermolekularen Reaktionsprodukte entstehen. Erst wenn die bei Reaktionsbeginn schon vorhandene bzw. während der Reaktion entstehende *m*-Chlorbenzoesäure dem Reaktionsgemisch laufend mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung entzogen wird (stark gerührtes Zweiphasensystem⁸⁴⁾) verläuft die Epoxidierung einheitlich über das intermediär nachweisbare (DC-Kontrolle) **60** zu **111e**. Unter Anwendung dieser Zweiphasenvariante wird isoliertes Monoepoxid **60** glatt zu **111e** epoxidiert.



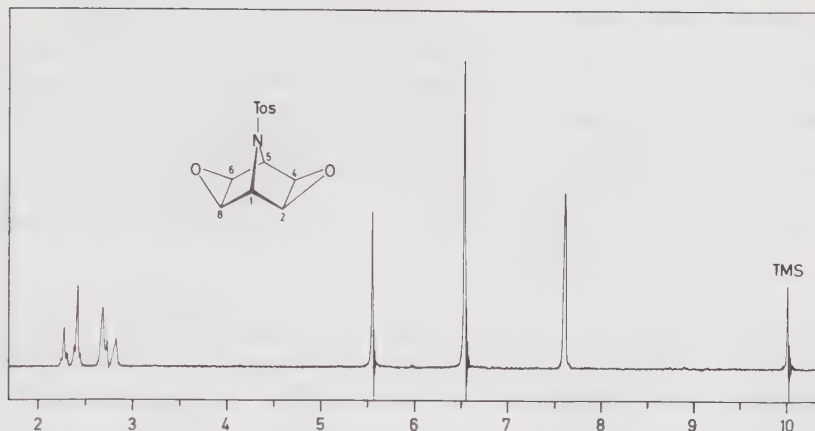
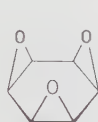


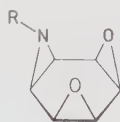
Abb. 11. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von **111e** in CDCl_3
 τ = 2.2-2.4 (m, 2 H), 2.7-2.9 (m, 2 H), 5.56 (s, 1-,5-H), 6.52 (s, 2-,4-,
 6-,8-H), 7.62 (s, CH_3).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **111e** gleicht weitgehend dem des Bis-
 epoxids **111b** und belegt mit $J_{1,2} < 1$ Hz die *exo,exo*-Geometrie.

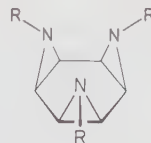
So wie **111b** bzw. **111e** isomer mit dem Benzoltrioxid **117** ^{81a,b)}
 bzw. mit **118** ^{82e)} ist, so sind die Bisaziridine **111f-i** Isomere
 des Benzoltriimins **119** ^{81c,e)}. Für die deshalb angestrebte Synthese
 von **111f-i** - wegen der bekannten Instabilität der intermediär
 auftretenden Azanorbornene problematisch - wurde neben der be-
 währten Methode der Azidaddition/Stickstoffeliminierung ^{77,78)}
 auch die direkte Nitrenaddition in Betracht gezogen ⁸⁵⁾.



117



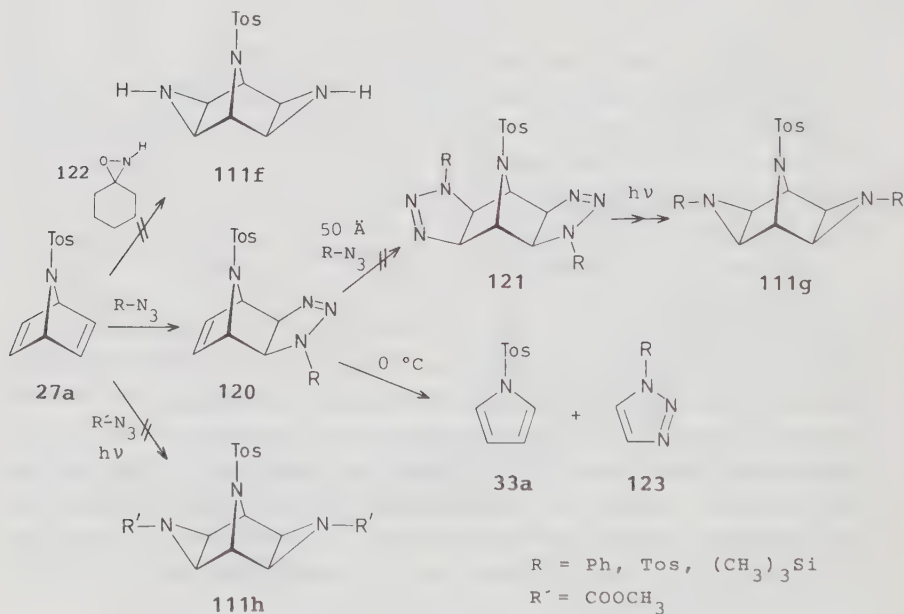
118



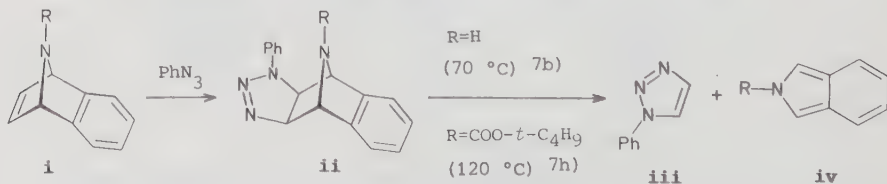
119

Die Addition des aus **122** erzeugten Nitrens ⁸⁶⁾ findet jedoch
 nicht statt; ebenso setzt sich Trimethylsilylazid ($\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ⁸³⁾
 und Tosylazid ($\text{R}=\text{Tos}$) ⁷⁷⁾ mit **27a** nicht zu **120** ($\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ bzw.

Tos) und **121** ($R=(CH_3)_3Si$ bzw. Tos) um; die photochemische Stickstoffabspaltung würde **111g** ($R=(CH_3)_3Si$ bzw. Tos) liefern. Mit Phenylazid ($R=Ph$) reagiert **27a** langsam zu **120** ($R=Ph$; Azanorbornen), das aber auch bei 0 °C schnell die Retrosplattung zu **33a** und **123** ($R=Ph$) eingeht ^{*)}. Auch fünfzigfacher Überschuß an Phenylazid läßt die Zweitaddition zu **121** ($R=Ph$) gegenüber der Spaltung nicht konkurrenzfähig werden. Letztendlich führt die zweifache Addition



*) Auch **ii**, das Addukt von Phenylazid an **i**, zerfällt in **iii** und **iv**.



Das Phenylazidaddukt des Norbornadiens zerfällt bei 90-100 °C in Cyclopentadien und **iii** ^{77b)}.

des aus Azidoameisensäureester photochemisch bei -30°C erzeugten Nitrens ⁸⁵⁾ nicht zu **111h**, sondern zu Polymermaterial, da wahrscheinlich der Nitrenangriff bevorzugt am aromatischen Substituenten des Moleküls erfolgt. Diese Komplikation dürfte bei entsprechenden anderen Substituenten nicht auftreten, so daß z.B. mit **27a** das Bisimin **111i** darstellbar wäre. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

3.4. Zusammenfassung

Oxa- und Azanorbornadien gehen bei thermischer Belastung (ab ca. 180°C) die Retro-*Diels-Alder*-Reaktion ein; ihr Verhalten unterscheidet sich somit nicht von dem ihrer substituierten Vertreter.

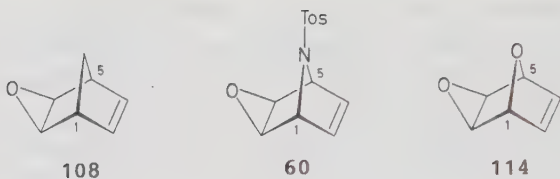
Die Reaktivität der unsubstituierten Carbo-, Oxa- und Azabicyclen gegenüber Acetylendicarbonsäure-dimethylester ist ziemlich ähnlich. Im Temperaturbereich von 100 - 125°C erhält man in allen Fällen die $[2\pi+2\pi+2\pi]$ -Addukte in guten Ausbeuten; der graduelle Anstieg der Reaktivität von **8** (125°C , 8 h) ^{9a,75)} über **9** (100°C , 7 h) zu **27a** (100°C , 2 h) läßt jedoch eine Tendenz erkennen, die einen Einfluß des Brückenkopfatoms widerspiegeln könnte (z.B. auf Geometrie und Elektronendichte).

Die Epoxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure führt über die Monoepoxide **114** bzw. **60** zu den Bisepoxiden **111b** bzw. **111c**. Die gegenüber **8** stereospezifische *exo*-Epoxidation läßt sich wohl auf den - von H.B. Henbest ⁸⁷⁾ bei Epoxidationen mit Persäuren allgemein untersuchten - Nachbargruppeneffekt des schon vorhandenen Ethersauerstoffs bzw. Amidstickstoffs zurückführen ^{*)}.

Von einigem Interesse ist die unterschiedliche Bereitschaft von **60** und **114** zur thermischen bzw. säurekatalysierten Isomerisierung. Zwar stehen eingehende Untersuchungen noch aus, jedoch lassen erste Beobachtungen erkennen, daß **114** (bis ca. 100°C) und **60** (bis ca. 130°C) wie ihre Esterderivate **103** thermisch relativ stabil sind ^{**)}. Unter der katalytischen Wirkung von Säuren

*) Fußnote siehe ^{*)} auf der nächsten Seite.

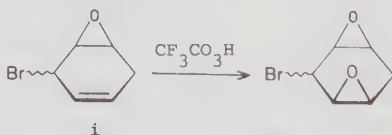
**) Fußnote siehe ^{**)} auf der nächsten Seite.



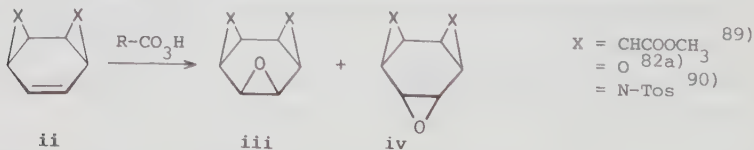
ren (z.B. *m*-Chlorbenzoesäure) isomerisiert **60** rasch, **114** jedoch nur sehr langsam zu bislang nicht identifizierten Produkten. Die von **108** über **60** zu **114** abfallende Anfälligkeit gegenüber Säuren läßt vermuten, daß hierfür die in dieser Richtung zunehmende Verringerung der Basizität des Epoxidsauerstoffs durch die 1,5-Brücke maßgebend ist.

Fußnoten der vorhergehenden Seite.

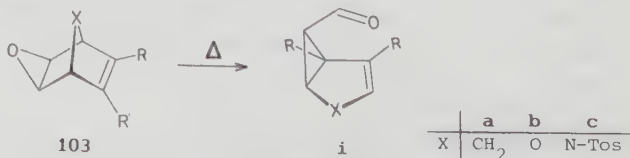
*) Ähnliche dirigierende Effekte konnte R. Keller 43d,88) z.B. bei der Epoxidation von **i** feststellen.



Vergleiche dagegen die Epoxidierung von **ii**; man erhält **iii** und **iv**.



) Nur bei **103a (oberhalb 130 °C) ist **i** (X=CH₂) als Isomerisierungsprodukt zu beobachten 57); **103b** (ab 130 °C) und **103c** (ab 140 °C) zersetzen sich dagegen uneinheitlich.

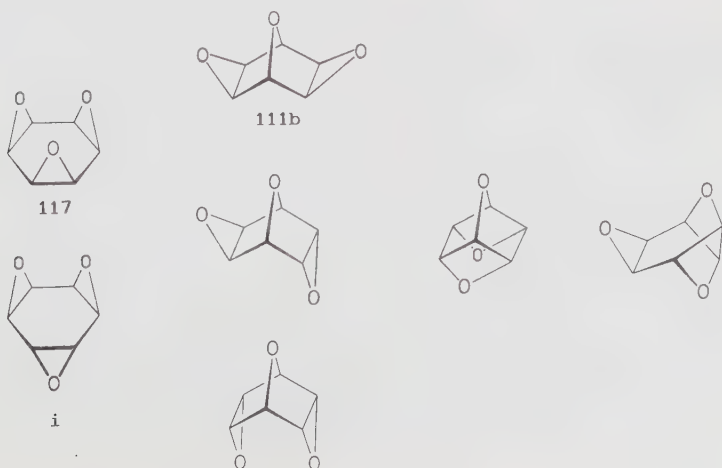


In präparativer Hinsicht wird durch die leichte Zugänglichkeit von **114** (1,4:2,3-Bis-anhydro-5,6-dehydro-*cis*-inosit) und **111b** (1,4:2,3:5,6-Tris-anhydro-*cis*-inosit) bzw. in beschränktem Maße auch von **60** und **111e** die Brauchbarkeit der unsubstituierten Heteronorbornadiene als Synthons in der Chemie der hexasubstituierten Cyclohexane unterstrichen. Bei nucleophilen Substitutionen an **111b** und **111e** dürften sich gegenüber ihren Isomeren **117** *) (1,2:3,4:5,6-Tris-anhydro-*cis*-inosit, *cis*-Benzoltrioxid) und **118** prinzipiell andere Öffnungsrichtungen mit neuen stereochemischen Konsequenzen ergeben - diese führen zu Inositen oder als Antibiotikabausteine nützlichen Aminocycliten -, wobei zu untersuchen bleibt, inwieweit sie die bisherigen Möglichkeiten ^{81c,d,82d,90,91} ergänzen.

4. Reaktionen der Heteroquadricyclane

Unter präparativen und theoretischen Aspekten ist das Verhalten der hochgespannten Heteroquadricyclane bei thermischer Belastung, gegenüber dienophilen Reaktionspartnern und unter dem Einfluß von Übergangsmetallen interessant und an substituierten Vertretern eingehend untersucht worden.

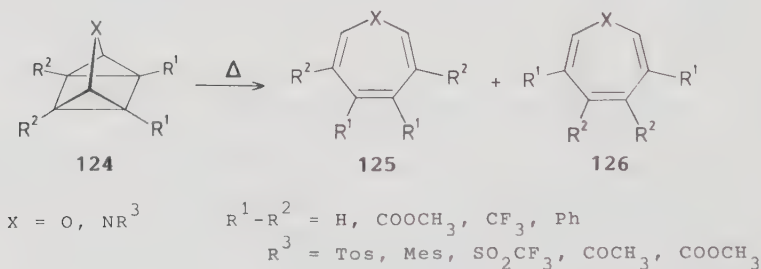
*) **111b** ist neben **117** 81a,b) und **i** 82a) das dritte der insgesamt sieben möglichen "Benzoltrioxide".



Die durch Belichtung von 9 und 27a zugänglichen C-unsubstituierten Grundsysteme ermöglichen die Erweiterung dieser Untersuchungen, wobei der quantitative Vergleich mit den substituierten Derivaten besonderer Beachtung wert ist.

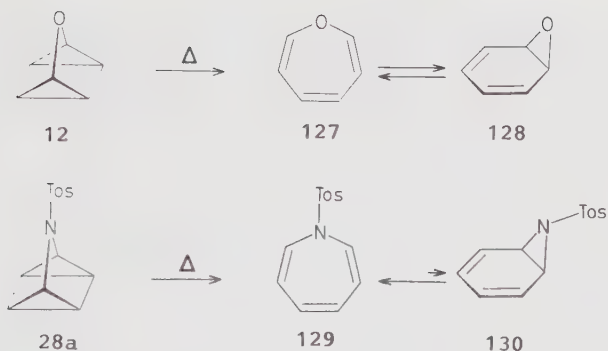
4.1. Thermische Isomerisierung der Heteroquadricyclane

Die Thermolyse von Heteroquadricyclanen 124 zu den Heterotropyridenen 125 und/oder 126 - eine vielfach präparativ ausgenützte Methode der Ringerweiterung der Furane und Pyrrole zu den Oxepinen und Azepinen - verläuft, von wenigen Ausnahmen ^{4g)} abgesehen, einheitlich.



Oxaquadricyclan 12 isomerisiert schon bei der Destillation unter Normaldruck, in säurefreier, verdünnter benzolischer Lösung aber ab ca. 60 °C kontrollierbar (DC- und ¹H-NMR-Kontrolle) einheitlich (Ausbeute praktisch quantitativ) zum Oxepin/Benzoloxidpaar 127⇌128 ⁹²⁾. Die strikt dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorchende Thermolysereaktion wurde ¹H-NMR-spektroskopisch (in C₆D₆) bei vier Temperaturen zwischen 85 und 110 °C verfolgt, wobei sich die in Tabelle 4 aufgeführten Parameter ergeben.

Wie bereits während der Photolyse von 27a beobachtet wurde, ist das Azaquadricyclan 28a thermisch labiler als 12. Erwärmt man eine verdünnte benzolische Lösung von 28a auf 35-55 °C, so verschwindet das Ausgangsprodukt nach einem durch die Werte in Tabelle 4 charakterisierten Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (¹H-NMR-spektroskopisch bei vier Temperaturen ermittelt), und 129 ist als einziges Thermolyseprodukt isolierbar.



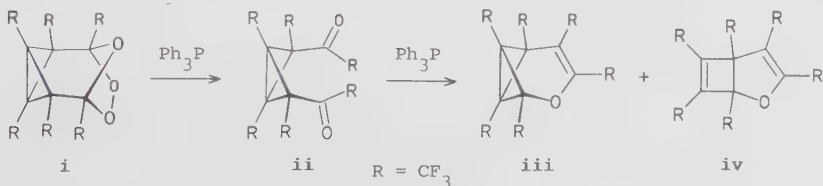
Das temperaturunabhängige ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 64, Seite 394) des schwach gelben, kristallinen Azepins **129** (Schmp. 169°C) - es liefert bis ca. -80°C keinen Hinweis auf die Anwesenheit des entsprechenden Benzolimins **130** - ist den anderer C-unsubstituierter 1H -Azepine ⁹³⁾ sehr ähnlich.

Bei **12** und **28a** konnten in keiner Phase der Thermolyse Produkte beobachtet werden, die einer, bei elektronenakzeptorsubstituierten Methylenquadricyclanen und beim Quadricyclanon vorherrschenden, Tetracycloheptan-Tricyclohepten-Umlagerung entstammen ^{*)}.

4.2. Mechanismus der "[$3\sigma \rightarrow 3\pi$]"-Isomerisierung der Heteroquadricyclane

In Tabelle 4 sind die im vorigen Abschnitt gemessenen - zum Teil noch mit größeren Fehlern behafteten - Parameter der thermischen Isomerisierung der C-unsubstituierten Heteroquadricyclane zusam-

*) Kürzlich konnte der erste Vertreter des 3-Oxatricycloheptengerüsts **iii** über die Sequenz **i** $\rightarrow$ **ii** $\rightarrow$ **iii** $\rightarrow$ **iv** synthetisiert werden ⁹⁴⁾. (Benzoanellierte Derivate siehe Lit. ⁹⁵⁾).



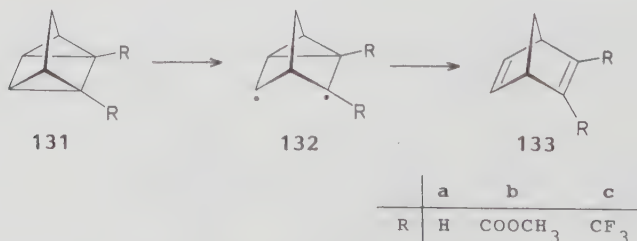
men mit denen ihrer Derivate **141b,c,e,f** (um bei den Azasystemen den beträchtlichen Einfluß der N-Substituenten auf die kinetischen Daten zu eliminieren, wurden nur *N*-Tosylazaquadricyclane betrachtet) und den Werten der analogen carbocyclischen Vertreter **131a-c** aufgeführt.

Tab. 4. Aktivierungsparameter der " $3\sigma \rightarrow 3\pi$ " -Isomerisierung von **12**, **27a**, **131a-c** und **141b,c,e,f**.

Verb.	Lit.	E_a [kJ/mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [J/mol grad]	lg A
131a ^a	96	160.4 ± 0.4	157.0 ± 0.4	31.4 ± 0.8	15.0
131b ^a	96c	146.1 ± 1.3	142.4 ± 0.4	17.2 ± 2.5	14.3
131c	20	159-160 ^d	-	-	-
12 ^b		136.5 ± 1.3	133.6 ± 1.3	48.1 ± 3.8	15.8
141b ^c	4j	125.2 ± 2.5	121.8 ± 2.9	3.3 ± 2.5	13.5
141c ^b	20	138.6 ± 6.3	134.8 ± 6.3	25.1 ± 4.2	15.0
27a ^b		114.3 ± 3.8	111.8 ± 4.2	38.5 ± 12.1	15.2
141e ^c	6c	104.3 ± 0.8	101.7 ± 0.8	10.9 ± 6.2	13.8
141f ^b	20	113 ^e	-	-	-

^a in [D₈]Toluol; ^b in C₆D₆; ^c in *p*-Xylol; ^d abgeschätzt aus $t_{1/2}$ (218 °C) = 88.5 min mit lg A = 13.5-15.0; ^e weitere Daten waren nicht zugänglich.

Die neueren Untersuchungen von *J.M.F. Oth* und *J.A. Berson* ^{96c)} zeigen, daß der carbocyclische Grundkohlenwasserstoff **131a** in Lösung ([D₈]Toluol) und in der Gasphase mit einer Aktivierungsenergie von 160.4 kJ/mol ^{*)} unter Umkehrung der Photoreaktion



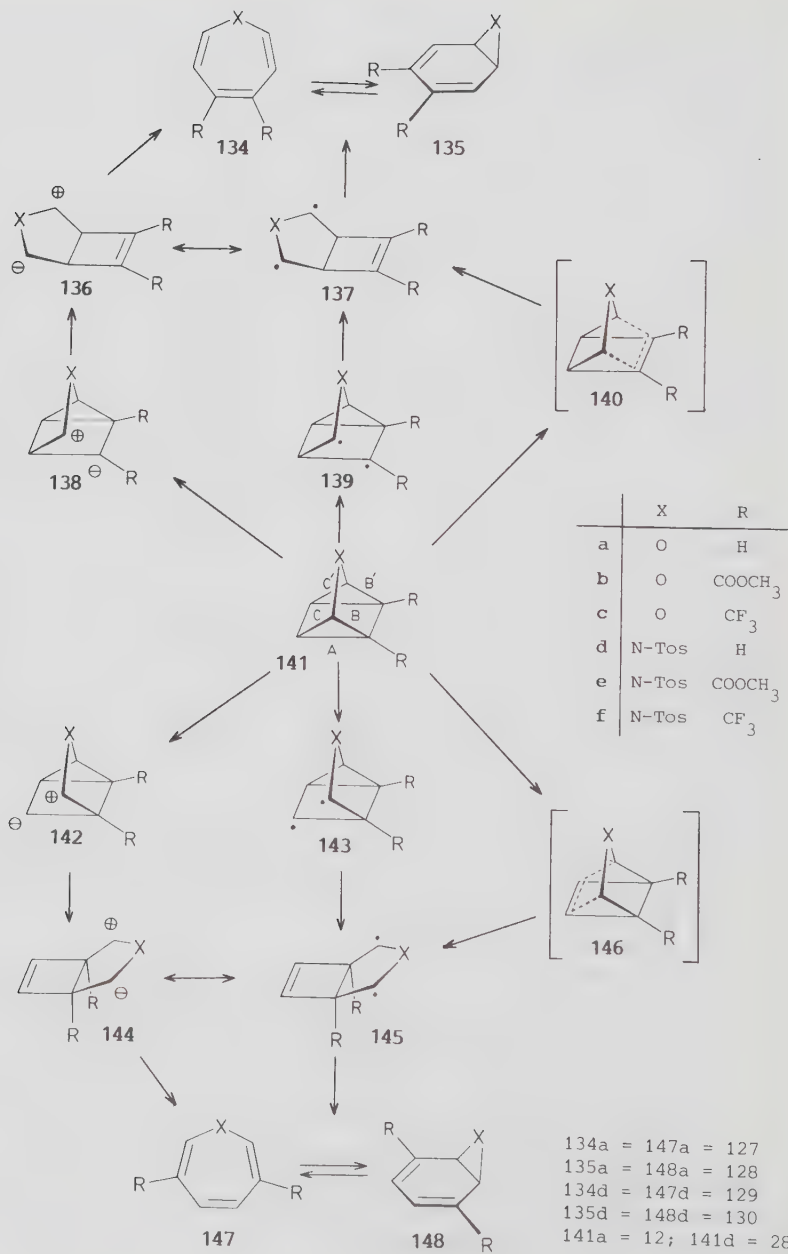
^{*)} In der Gasphase (Vakuum) wurde auch ein Wert von 140.3 kJ/mol bestimmt ^{96a)}.

eine $[2\sigma \rightarrow 2\pi]$ -Spaltung zu Norbornadien **133a** eingeht. Die Einführung zweier Estergruppen und zweier Trifluormethylgruppen hat keinen Einfluß auf die Öffnungsrichtung (A-Spaltung), bei dem Diesterderivat **131b** aber eine Erniedrigung (ca. 14.2 kJ/mol) und beim Bistrifluoroderivat **131c** aber eine noch nicht genau bestimmte aber relativ geringe Änderung der Aktivierungsenergie zur Folge, was den Weg über das Diradikal **132** wahrscheinlich macht.

Oxaquadricyclan **9** und *N*-Tosyl-Azaquadricyclan **28a** gehen in benzolischer Lösung mit einer Aktivierungsenergie von 136.5 kJ/mol bzw. 114.3 kJ/mol die " $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ "-Isomerisierung zu **127** $\rightleftharpoons$ **128** bzw. **129** ($\rightleftharpoons$ **130**) ein. Bei den substituierten Derivaten bleibt die durch das Heteroatom vorgegebene Öffnungsrichtung (B- bzw. C-Spaltung und nicht A-Spaltung) erhalten, Estergruppen (in **141b** und **141e**) haben einen erniedrigenden (ca. 10.0 - 11.3 kJ/mol) und Trifluormethylgruppen (in **141c** und **141f**) einen nur kleinen Einfluß auf die kinetische Stabilität der Tetracyclen.

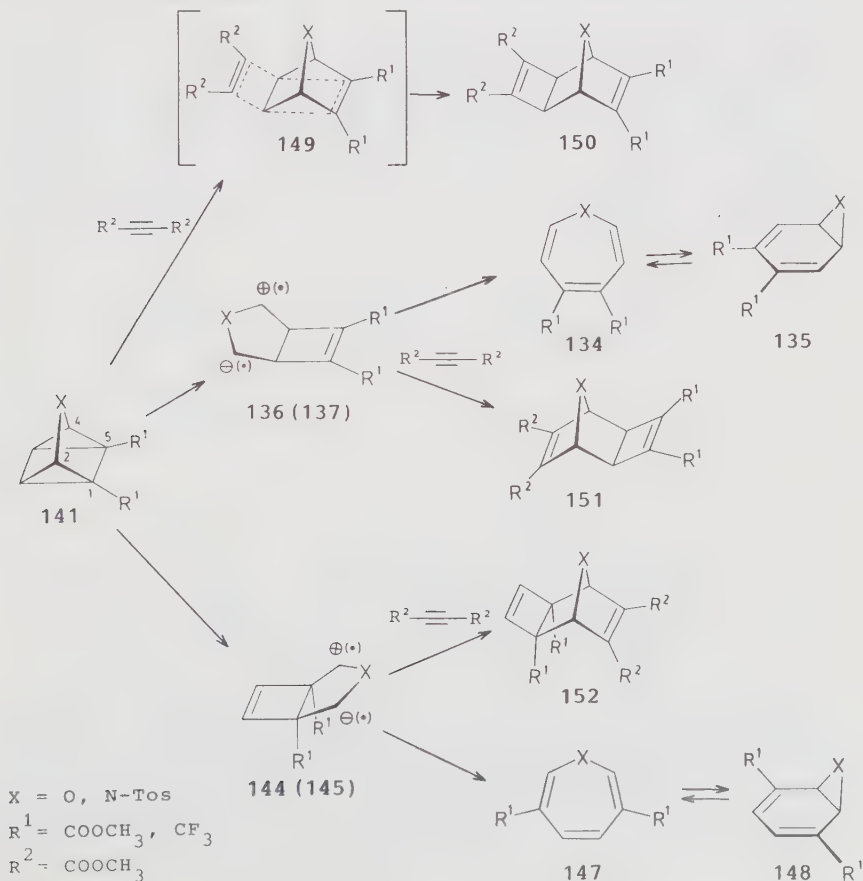
Diese kinetischen Daten der Thermolyse der Heteroquadricyclane stimmen qualitativ mit der relativen Stabilität der Ylid-Zwischenstufen **136** $\rightleftharpoons$ **137** (bzw. **144** $\rightleftharpoons$ **145**)^{97,98)} überein und belegen den bisher angenommenen - und u.a. auf Grund von Abfangreaktionen wahrscheinlich gemachten (vergl. auch nachstehendes Kapitel) - Mechanismus. Die im Vergleich zu **131** weniger stark ausgeprägten Substituenteneinflüsse sowie die von R. Fuchs^{6c,18)} bei **141e** gefundene geringe Lösungsmittelabhängigkeit ($k_{\text{CH}_3\text{CN}}/k_{\text{Toluol}}$ ca. 16) lassen sich mit einer Retro-*Diels-Alder*-Reaktion über **140** (bei R=COOCH₃, CF₃ und H) bzw. **146** (bei R=CF₃ und H) zu **136** $\rightleftharpoons$ **137** bzw. **144** $\rightleftharpoons$ **145** vereinbaren.

Der dirigierende Einfluß von Ester-, im Gegensatz zu dem von Trifluormethyl-Gruppen auf die konkurrierende B- und C-Spaltung kann auf deren unterschiedlichen Einfluß auf die Stabilität des Übergangszustandes **140** bzw. **146**, aber auch durch die Stabilisierung einer Cyclopropanbindung (hier C) durch gegenüberliegende π -Akzeptorreste (COOCH₃, nicht CF₃) erklärt werden^{99,100)}. Andere Lösungsmittel- bzw. Substituenteneinflüsse wären zu erwarten, wenn die Thermolyse über die polaren (**138** bzw. **142**) oder die diradikalischen Zwischenprodukte (**139** bzw. **145**) ablaufen würde.



4.3. Thermolyse in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester

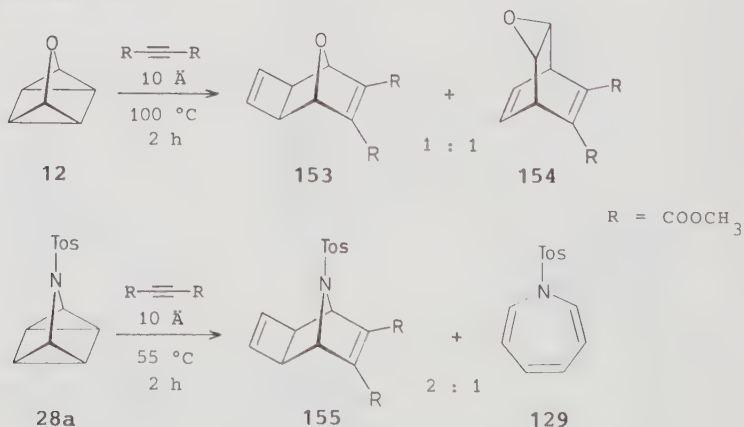
Nach bisherigen Befunden¹⁵⁻²⁰⁾ erfolgt der Angriff reaktiver Dienophile wie Acetylderivate an die Heteroquadricyclane **141** - formal ausschließlich *exo*-orientiert an die Positionen 2 und 4 - im Temperaturbereich der Thermolyse über das primäre Thermolyseprodukt **136** (**137**) zu **151** (in Konkurrenz zu **134** $\rightleftharpoons$ **135**), bei **144** (**145**) ist der Angriff sterisch relativ ungünstig (**147** $\rightleftharpoons$ **148** und nicht **152** wird gebildet)²⁰⁾. **150** als Ergebnis eines (über **149** laufenden synchronen ?) Angriffs an die Positionen 1 und 5 ist nicht zu beobachten.



Bei der Thermolyse von **12** und **28a** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester war nun zu überprüfen, ob auch hier die Addition im Temperaturbereich der Thermolyse und zu den von den substituierten Derivaten her bekannten Abfangprodukten abläuft.

Erwärmt man dementsprechend Oxaquadricyclan mit einem zehnfachen Überschuß an Dienophil, so bestätigen sich die bisherigen Beobachtungen. Zwischen 80 und 100 °C entsteht innerhalb von ca. zwei Stunden der Tricyclus **153** - in gleichen Teilen neben dem bekannten [4+2]-Addukt des Benzoloxids **154** ^{92b)} - der sich chromatographisch abtrennen und in Form farbloser, thermisch stabiler Nadeln (ca. 40%, Schmp. 101 °C) erhalten läßt.

Auch bei der Behandlung von **28a** mit der zehnfachen Menge Acetylendicarbonsäure-dimethylester tritt die Reaktion im Bereich der Thermolysetemperatur ein. Bei 55 °C erhält man nach zwei Stunden neben dem Thermolyseprodukt **129** (ca. 35%) das chromatographisch abtrennbare, farblose, kristalline Additionsprodukt **155** (65%, Schmp. 150 °C).



Die für die Strukturen **153** bzw. **155** herangezogenen Kriterien liefern in der Hauptsache die für die Gerüstprotonen je drei Singulettis aufweisenden, abgesehen von den Signalen der Tosylgruppe in **155** nahezu deckungsgleichen ¹H-NMR-Spektren. Besonders der Vergleich mit den Spektren carbocyclischer Addukte **151**

($X=CH_2$)¹⁰⁾ schließt die aus einem 1,5-Angriff resultierenden Alternativstrukturen **150** ($X=O, N-Tos$; $R^1=H$) aus.

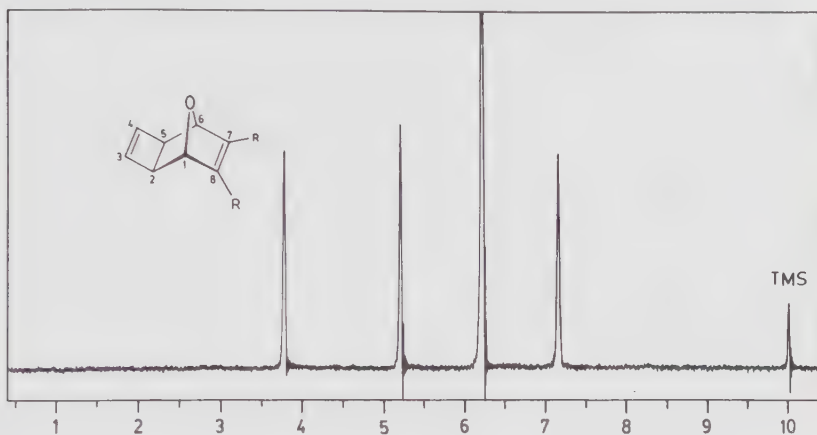


Abb. 12. ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) von **153** in CCl_4 ($R = COOCH_3$)
 $\tau = 3.70$ (br.s, 3-,4-H), 5.23 (s, 1-,6-H), 6.17 (s, 2 CH_3), 7.14 (br.s, 2-,5-H).

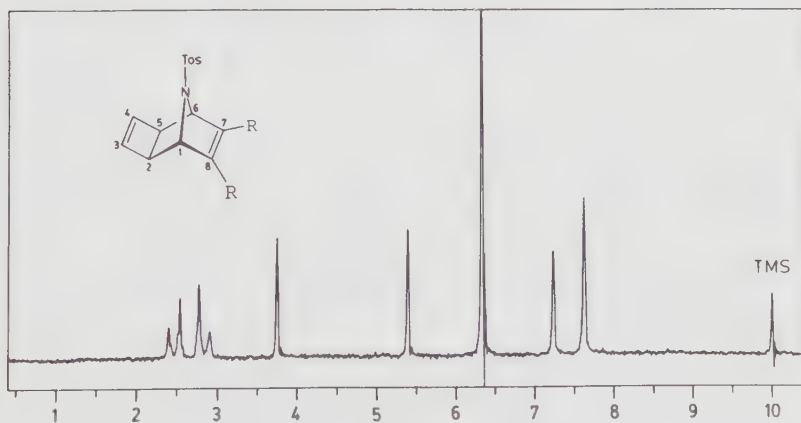
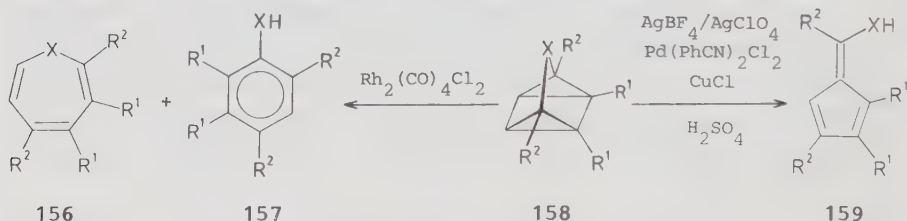


Abb. 13. ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) von **155** in $CDCl_3$ ($R = COOCH_3$)
 $\tau = 2.35-2.6$ (m, 2 H), 2.7-2.95 (m, 2 H), 3.75 (s, 3-,4-H), 5.38 (s, 1-,6-H), 6.33 (s, 2 OCH_3), 7.23 (br.s, 2-,5-H), 7.62 (s, CH_3).

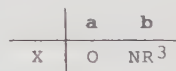
4.4. Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen

Die Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen von substituierten Heteroquadricyclanen **158** ^{3d,16,66d,101-103}) führen im Gegensatz zu den carbocyclischen Quadricyclanen ^{36,102,103}) nicht zu den entsprechenden Norbornadienen ^{*)}, sondern liefern in Abhängigkeit vom eingesetzten Metall die Hydroxy- bzw. Amino-Fulvene ^{**) 159} (mit Silbertetrafluoroborat (oder Silberperchlorat), Kupfer(I)-Chlorid und mit dem Komplex $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$) oder die Heterotropyllidene **156** und Aromaten **157** (mit dem Komplex $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$; nur bei Oxaquadricyclanen untersucht). In einigen Fällen ist die Isomerisierung **158** $\rightarrow$ **159** auch säurekatalysiert oder photochemisch realisiert worden ¹⁰⁶⁾.



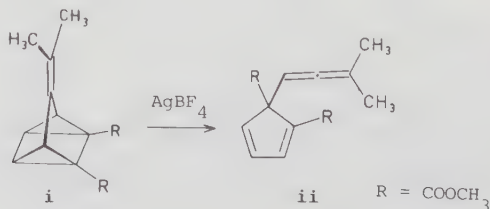
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alkyl}$
 $\text{R}^2 = \text{COOCH}_3$

$\text{R}^3 = \text{Tos}, \text{COOCH}_3$



Da allgemeine mechanistische Deutungen bislang insofern problematisch sind, daß unklar ist, inwieweit die Art der Substituenten die Angriffsposition des Katalysators beeinflußt, war die Unter-

*) Ausnahme ist die silbertetrafluoroborat-katalysierte Isomerisierung von **i** zu **ii** ^{101,105}).

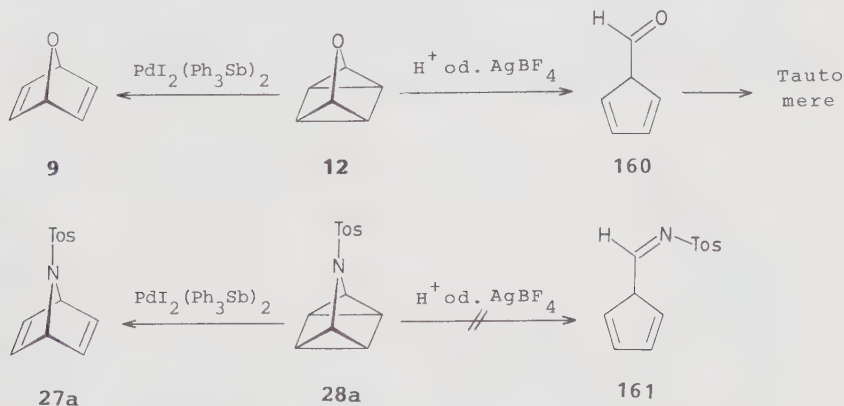


**) Vergleiche Fußnote 50 in Lit. 4f).

suchung des Verhaltens der unsubstituierten Heteroquadricyclane **12** und **28a** von besonderem Interesse.

Oxaquadricyclan reagiert in benzolischer Lösung bei 20 °C und Anwesenheit von 10 mol-% Silbertetrafluoroborat innerhalb weniger Minuten zu **160** bzw. dessen Tautomerengemisch (Ausbeute ca. 90%). Dasselbe Reaktionsgemisch erhält man bei der säurekatalysierten Thermolyse (ca. 60 °C) in CDCl_3 . Mit 5 mol-% des für die $[2\sigma \rightarrow 2\pi]$ -Isomerisierung bei unsubstituierten carbocyclischen Quadricyclanen bewährten Komplexes $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ ^{14,107)} (vergl. auch Teil I) erreicht man die Retrosplaltung zu **9** praktisch quantitativ innerhalb von 2 Tagen bei Raumtemperatur.

Die Identifizierung des Formylcyclopentadiens **160** (bzw. des Tautomerengemisches) bzw. des Oxanorbornadiens **9** als Reaktionsprodukte - sie können durch Chromatographie bzw. Destillation vom Katalysator abgetrennt werden - erfolgt durch Vergleich mit den von K. Hafner¹⁰⁸⁾ veröffentlichten bzw. mit den in Kapitel 1.2. für **9** erhaltenen ¹H-NMR-Daten.

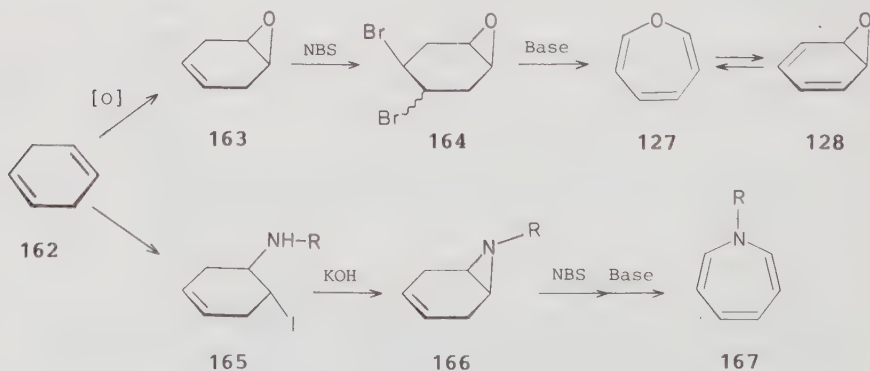


Das Azaquadricyclan **28a** liefert bei Raumtemperatur unter der katalytischen Wirkung von Silbertetrafluoroborat (10 mol-%) innerhalb von vierzehn Stunden neben Polymeren (ca. 50%) ein nicht trennbares, unaufgeklärtes Produktgemisch (mindestens 4 Komponenten). Auch die Säurekatalyse (5 mol-% Trifluoressigsäure in CDCl_3) verläuft uneinheitlich zu mindestens fünf (DC-Kontrolle)

unidentifizierbaren Produkten. Verbindungen, die sich von **161** ableiten, konnten nicht nachgewiesen werden, was dessen intermediäre Bildung jedoch nicht ausschließt. Einheitlich dagegen läßt sich die Rückreaktion zum Azanorbornadien **27a** durchführen. Bei Anwesenheit von 10 mol-% des auch bei **12** angewandten Komplexes $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ ist die Reaktion nach drei Tagen vollständig und **27a** ist in 85 % Ausbeute chromatographisch isolierbar.

4.5. Zusammenfassung

Die C-unsubstituierten Heteroquadricyclane unterscheiden sich in ihrem Verhalten prinzipiell nicht von ihren substituierten Vertretern und auch untereinander nur geringfügig und, im Rahmen des veränderten n-Elektronenangebots in der Brücke, den Erwartungen entsprechend. So führt die Isomerisierung von Oxaquadricyclan **12** und dem Azaquadricyclan **28a** glatt zum Oxepin-Benzoloxid **127** $\rightleftharpoons$ **128** bzw. Azepin **129** ($\rightleftharpoons$ **130**), was in präparativer Hinsicht speziell für das Oxasystem eine konkurrenzfähige Alternativroute zur bisher über **162** $\rightarrow$ **163** $\rightarrow$ **164** $\rightarrow$ **127** $\rightarrow$ **128** praktizierten sein dürfte ^{92a,b)} (**129**, obwohl bislang nicht dargestellt, sollte analog **167** (z.B. $\text{R}=\text{SO}_2\text{Ph}$) über die Iod-Isocyanat-Route **162** $\rightarrow$ **165** ($\text{R}=\text{Tos}$) $\rightarrow$ **166** ($\text{R}=\text{Tos}$) $\rightarrow$ **167** ($\text{R}=\text{Tos}$ (**129**)) leichter zugänglich sein ⁹³⁾.

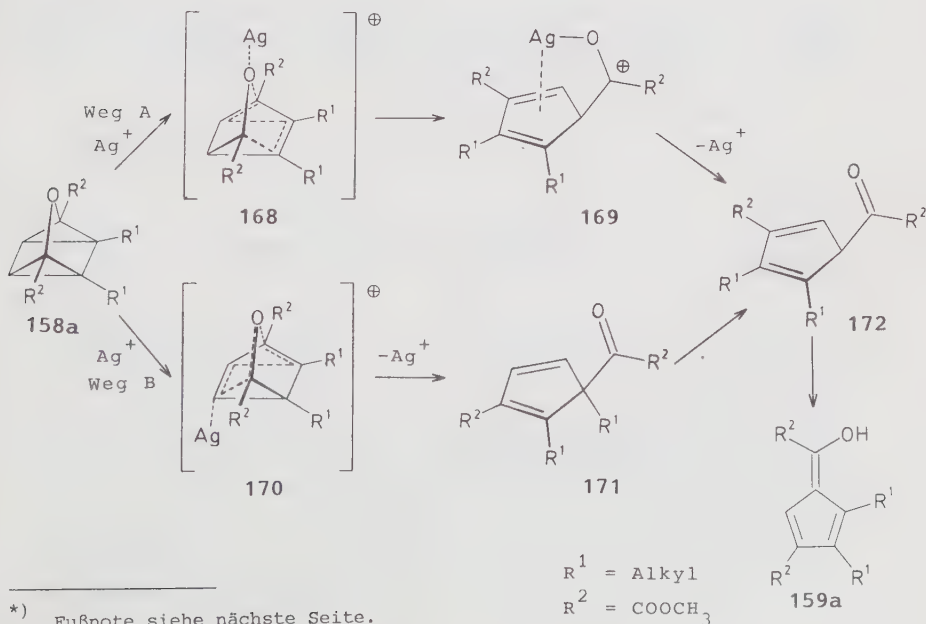


Aufschlußreich und auch für den bei substituierten Derivaten angenommenen Mechanismus bestätigend sind die Ergebnisse der Thermolyse bei Anwesenheit von Acetylendicarbonsäure-dimethylester.

Bei **12** und **28a** erhält man in Konkurrenz zur Bildung der Thermo-lyseprodukte (bzw. deren Folgeprodukte) die Additionsprodukte, wobei der Temperaturbereich und die Geschwindigkeit der Addition auf das gemeinsame Zwischenprodukt **136a,d** (**137a,d**) hinweisen.

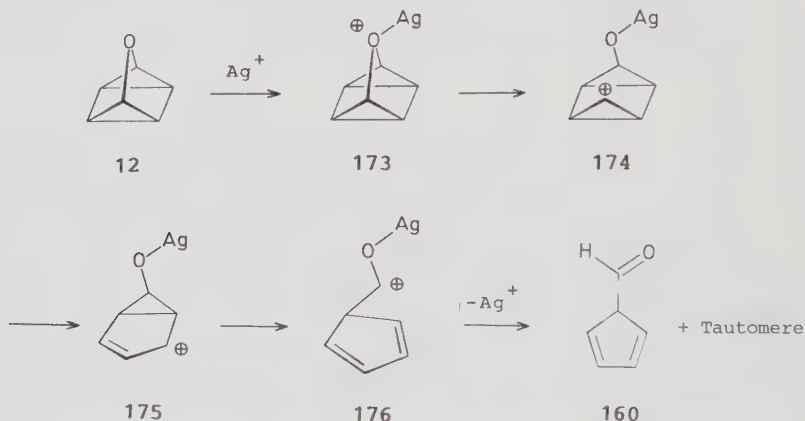
Bei der Behandlung der Heteroquadricyclane mit Übergangsmetallen (und Säuren) kann man nicht in allen Fällen die Bildung analoger Produkte beobachten.

Was das Verhalten von Oxaquadricyclan gegenüber Silberionen be-
trifft, so entspricht das Produkt den bei estersubstituierten
Derivaten erhaltenen, jedoch ist der kürzlich von *H. Hogeveen*
und *B.J. Nusse* ^{102d,103} bei **158a** ($R^1 = \text{COOCH}_3$, $R^2 = \text{Alkyl}$) wahr-
scheinlich gemachte Mechanismus über zwei nebeneinander ablau-
fende, zum selben Produkt führende Wege (Weg A: Angriff des
Katalysators am Ethersauerstoff *) über **168** und **169** zu **172**;
Weg B: Angriff am Cyclopropanring über **170** und **171** zu **172**)
auf **12** nicht allgemein übertragbar, da Substituenten - besonders
Estergruppen - den Angriff des Katalysators zweifellos stark be-
einflussen ¹⁰⁹).

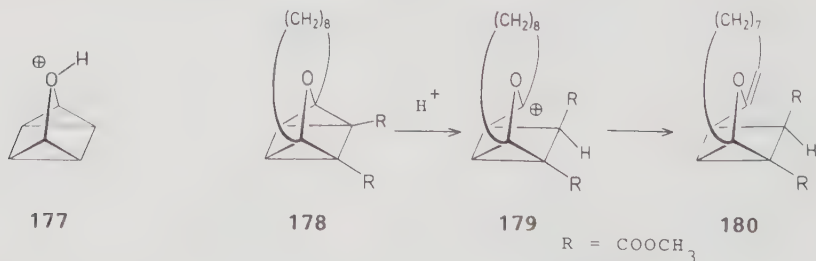


*) Fußnote siehe nächste Seite.

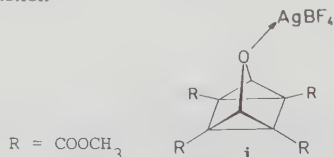
Wahrscheinlich erfolgt bei **12** der Angriff des Silberions bevorzugt am Ethersauerstoff ¹⁰⁹⁾ zu **173**, das sich nach **173**→**174**→**175**→**176**→**160** stabilisiert, da hier die mögliche "Orientierungshilfe" der Estergruppen für das Silberion zum Cyclopropanring hin entfällt.



Gleiches ist über die säurekatalysierte Isomerisierung von **12** zu sagen; sie führt ebenfalls zu **160**, was nahelegt, daß die Reaktion durch Protonierung des Ethersauerstoffs zu einer Spezies der



Bei dem kristallinen 1:1-Komplex aus **i** und Silbertetrafluoroborat erfolgt die Komplexierung wahrscheinlich am Brückensauerstoff (IR-Analyse ^{3d}).

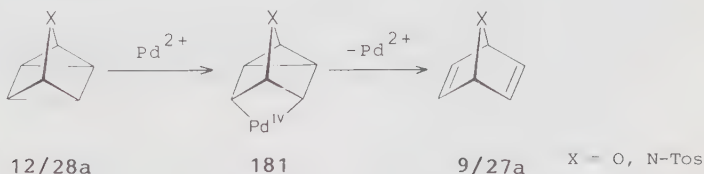


Form **177** und nicht, wie von H. Hogeveen^{102d,103)} bei **178** vorgeschlagen, durch Angriff am Cyclopropanring (über **179** zu **180** führend) eingeleitet wird. **177** kann sich nach α -Spaltung analog **173** stabilisieren.

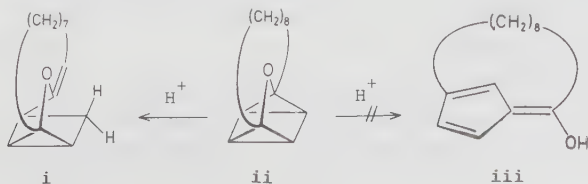
Die Uneinheitlichkeit der Silberionen- und Säurekatalyse des Azaquadricyclans **28a** macht mechanistische Aussagen unmöglich.

Erst bei Vorlage ausführlicher kinetischer Daten von **12** und von C- und N-unsubstituierten Azaquadricyclanen **13** dürfte eine gesicherte Aussage über das typische Isomerisierungsverhalten von Heteroquadricyclanen gegenüber Silberionen und Säuren möglich werden.

Mit dem Palladiumkomplex $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ ist bei **12** und **28a** die $[2\sigma \rightarrow 2\pi]$ -Isomerisierung vorherrschend; Palladiumionen leiten unabhängig vom Brückenatom die Reaktion über den auch bei carbocyclischen Quadricyclanen postulierten Oxidations-Additions-Mechanismus (über **181**) ein¹¹⁰⁾.



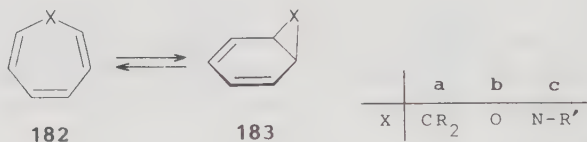
*) Vergleiche dagegen **ii** $\rightarrow$ **i** 87). Eine zum Hydroxyfulven **iii** führende Ether-sauerstoffprotonierung wird sterisch durch die Octamethylenbrücke verhindert (Fußnote 38 in Lit. 102d).



5. Direkter Nachweis eines 1H-Azepin-Benzolimin-Gleichgewichts

5.1. Einleitung

Die Abhängigkeit der Lage des Gleichgewichts $182 \rightleftharpoons 183$ von der Art der Ringglieds X sowie dessen Beeinflussbarkeit durch Substituenten ist ein vieldiskutiertes Problem ^{93a,111-120)}.

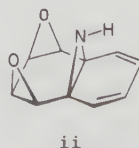
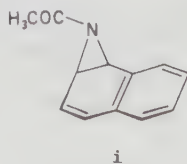


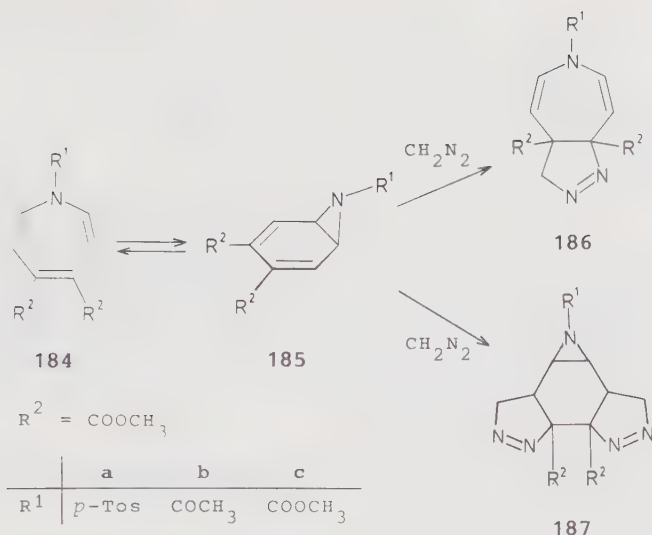
Anders als bei den Carbocyclen $182a \rightleftharpoons 183a$ ¹¹¹⁻¹¹⁴⁾ und den Oxaheterocyclen $182b \rightleftharpoons 183b$ ^{93a,111,115)} ist es im Falle der Azaanalogen $182c \rightleftharpoons 183c$ ^{93a,111,116-120)} bislang nicht gelungen, die Benzolimin-Form direkt nachzuweisen ^{*)}. Auch durch Substitution mit Resten, welche beim Carbo- und Oxaheterocyclus eine weitgehende Begünstigung der Bicyclen bewirken ^{113,114,117c,d)}, konnte das Gleichgewicht nicht soweit verschoben werden, daß dieser - direkte - Nachweis gelungen wäre. Indirekte Hinweise konnten jedoch in einigen Fällen erhalten werden.

So liefert das Gleichgewichtssystem $184a \rightleftharpoons 185a$ bei der Addition von Diazomethan selektiv das Addukt **187a**, während $184b \rightleftharpoons 185b$ und $184c \rightleftharpoons 185c$ zu **186b** und **186c** reagieren ¹¹⁷⁾.

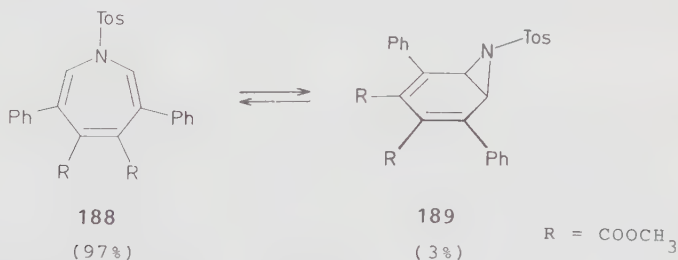
Ein mehr direktes Indiz liefert die von H. Günther ¹¹⁸⁾ durchgeführte Analyse des temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektrums von

*) Nur das benzoanellierte Benzolimin **i** ^{120b)} und Trishomonaphthalin **ii** ^{120a)} sind bekannt.

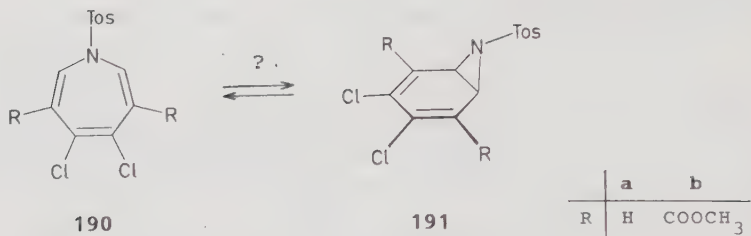




188 $\rightleftharpoons$ 189; ein Benzoliminanteil von ca. 3% bei Raumtemperatur läßt vermuten, daß bei noch geeigneter substituierten Azepinen das valenztautomere Benzolimin soweit stabilisiert werden kann, daß ein eindeutiger, direkter Nachweis spektroskopisch möglich wird.



Im Hinblick auf obige Ergebnisse und Rechnungen von W.-D. Stohrer¹¹⁹⁾ schienen die Chancen in einem 1*H*-Azepin günstig, dessen Stickstoff durch einen möglichst starken Elektronenakzeptor substituiert ist und welches in 4,5-Stellung Estergruppen, in 3,6-Stellung Halogenreste trägt; für den die σ -Struktur besonders nachhaltig begünstigenden Einfluß der Halogenreste gibt es inzwischen mehrere Anhaltspunkte^{114,117c,d)}.



Für $190b \rightleftharpoons 191b$ ist mit dem Dichlor-azanorbornadien-diester **67** die geeignete Vorstufe in Kapitel 2.2.2. bereits beschrieben. Da auch das Dichlor-azanorbornadien **73** zur Verfügung stand, wurde gleichzeitig der allgemeine Halogeneinfluß am Beispiel $190a \rightleftharpoons 191a$ analysiert.

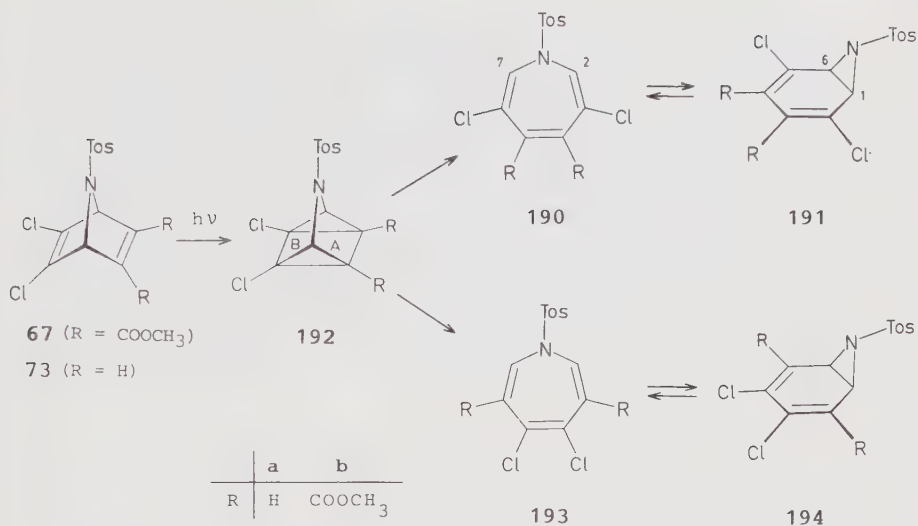
5.2. Darstellung der Azepin-Benzolimin-Systeme $190a \rightleftharpoons 191a$ und $190b \rightleftharpoons 191b$

Die Herstellung der Azepin-Benzolimin-Systeme $190a,b \rightleftharpoons 191a,b$ erfolgt nach der bewährten $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Route ⁶⁾ über die Tetracyclen **192a,b**.

Auf Grund der in den UV-Spektren von **67** und **73** bei 280 nm sehr kleinen Extinktionen der nicht strukturierten, von den Absorptionsmaxima der Tosylgruppe teilweise überlagerten langwelligeren Bandenausläufern (Absorptionsbeginn bei ca. 310 nm (bei **73**) bzw. 380 nm (bei **67**)) wird die Belichtung der Bicyclen zweckmäßigerweise sensibilisiert durchgeführt.

Die Photolyse von **73** in Aceton ($\lambda > 280$ nm) bei -60 °C liefert nach Aufarbeitung bei 20 °C einheitlich und nahezu quantitativ (97%) das Azepin-Benzolimin-System $190a \rightleftharpoons 191a$ (Schmp. 136 °C). Die tieftemperatur-¹H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle (Belichtung von **73** in [D₆]Aceton bei -60 °C) (s. Abb. 69) belegt die primäre Bildung des Tetracyclus **192a**, der ab -30 °C zu $190a \rightleftharpoons 191a$ isomerisiert.

Im Falle von **67** tritt bei der sensibilisierten Belichtung bei -60 °C von Beginn der Reaktion an ein gelbes Produkt auf, dessen Eigenabsorption die Reaktion zunehmend verlangsamt, so daß es sinnvoll erscheint, die Reaktion bei einem Umsatz von ca. 80%

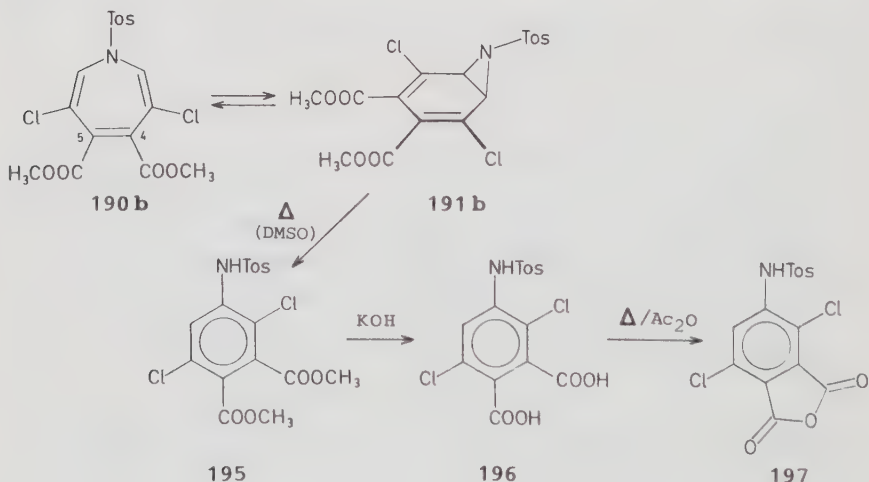


abzubrechen. Nach chromatographischer Abtrennung vom Ausgangsprodukt erhält man das Azepin-Benzolimin-System $190b \rightleftharpoons 191b$ (Schmp. 113°C) in 85 %iger Ausbeute (bezogen auf den Umsatz) ^{*)}. Die Umlagerung des intermediär gebildeten $192b$ ist offensichtlich derart rasch, daß eine direkte Identifizierung auch bei -80°C (^1H -NMR-Kontrolle der Belichtung von 67 in $[\text{D}_6]$ -Aceton bei -80°C) nicht möglich ist.

Mit den Elementaranalysen, den IR- und UV-Spektren läßt sich eindeutig die Isomerie zu 73 bzw. 67 belegen. Was die Frage der Orientierung der Öffnung - Spaltung der Bindung A oder B in $192a, b$ - betrifft, so ist bei dem esterfreien Paar auf Grund des ^1H -NMR-Spektrums und bei dem estersubstituierten Paar auf Grund des ^{13}C -NMR-Spektrums eine eindeutige Aussage zu Gunsten der valenztautomeren Systeme $190a \rightleftharpoons 191a$ und $190b \rightleftharpoons 191b$ (Spaltung der den Chlorresten gegenüberliegenden Bindung A) möglich.

^{*)} In geringen Mengen, bei langer Belichtungsdauer jedoch in zunehmend störendem Ausmaß, läßt sich die Bildung mehrerer, nicht aufgeklärter Nebenprodukte beobachten. Die Photolabilität von Azepinen ist bekannt ^{93,121}).

Bei letzterem gelingt der Beweis der 4,5-Stellung der Estergruppen weiterhin auf chemischem Wege: Beim Erwärmen einer verdünnten Lösung von **190b** $\rightleftharpoons$ **191b** in Dimethylsulfoxid tritt ab 80 °C Aromatisierung zum Phthalester **195** (95%, Schmp. 107 °C) ein ^{*)} (in benzolischer Lösung ist **190b** $\rightleftharpoons$ **191b** bis 80 °C mehrere Tage stabil). Das nach dem Verseifen mit Kaliumhydroxid erhaltene Phthalsäurederivat **196** (78%, Schmp. 127 °C) spaltet ab 130 °C oder nach Einwirkung von Essigsäureanhydrid (Raumtemperatur) Wasser ab. Das Anhydrid **197** (84%, Schmp. 205 °C) beweist die 4,5-Stellung der Estergruppen in **190b** $\rightleftharpoons$ **191b**. (Experimentelle Einzelheiten und spektroskopische Daten siehe experimenteller Teil Seite 404 ff).



5.3. NMR-spektroskopische Untersuchung des Azepin-Benzolimin-Systems **190a** $\rightleftharpoons$ **191a**

Das 360 MHz-¹H-NMR-Spektrum des aus 73 erhaltenen Produktes zeigt in [D₆]Aceton bei tiefer Temperatur (-80 bis -40 °C) - neben dem AA'BB'-Multipllett und dem Singulett des Tosylrestes -

^{*)} Die Aromatisierung von Azepinen wurde mehrfach säurekatalysiert realisiert (6c, 111, 122).

im Absorptionsbereich olefinischer Protonen zwei Singuletts (Integration: Je zwei H). Lage ^{*)} und das Fehlen einer gegenseitigen Kopplung ^{**)} belegen die 3,6-disubstituierte-mono-cyclische Struktur **190a**. Weitere, auf die Anwesenheit des bicycclischen Valenztautomeren **191a** hinweisende Signale ^{*)} treten nicht auf.

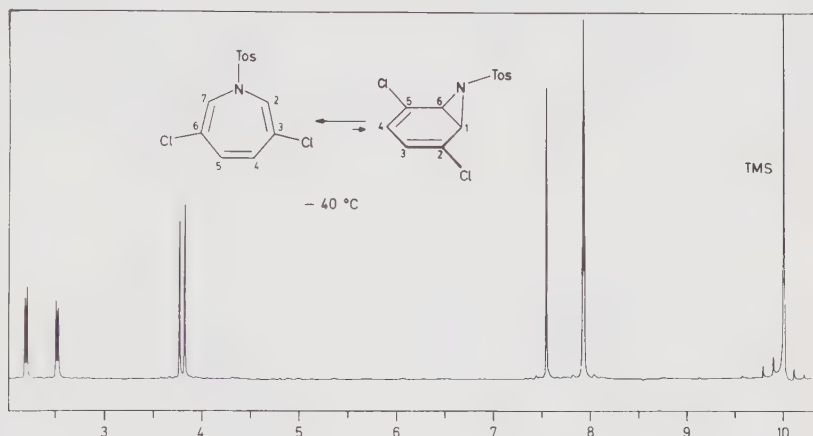


Abb. 14. ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz) von **190a** $\rightleftharpoons$ **191a** in [D₆]Aceton bei -40 °C

τ = 2.19 (d, 2 H), 2.51 (d, 2 H), 3.77 (s, 2-,7-H), 3.82 (s, 4-,5-H), 7.54 (s, CH₃).

Beim Erwärmen verbreitert sich das bei -40 °C scharfe (Δ_{ex} = 2.5 Hz) 2-,7-H-Signal bis zu einer maximalen Linienbreite von 6.5 Hz bei -10 °C. Bei +50 °C hat sich die Halbwertsbreite des Signals wieder auf 2.5 Hz verringert. Die Linienbreite des 4-,5-H-Signals sowie die Signale der Tosylgruppe verändern sich zwischen -80 und +40 °C nicht meßbar. Die mit der Temperaturerhöhung einhergehende diamagnetische Verschiebung des 2-,7-H-Signals (von τ (-40 °C) = 3.74 zu τ (+50 °C) = 3.87) ist am Koa-

^{*)} Für 1-,C-H in **191a** ist in Anlehnung an die von H. Günther ¹¹⁸⁾ für **189** abgeschätzte chemische Verschiebung ein Wert von τ = 5.6-6.4 zu erwarten.

^{**)} Bei 4-,5-disubstituierten 1H-Azepinen wurden Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{6,7}$ von 7.0-8.3 Hz gemessen ^{6c)}.

lesenzpunkt bei -10°C nicht stetig und oberhalb dieser Temperatur weniger stark ausgeprägt.

In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ist im ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) eine ebenfalls nicht stetige, oberhalb der Koaleszenz-Temperatur von ca. -20°C geringere paramagnetische Verschiebung des 2-,7-H-Signals bei der Temperaturerhöhung von -84 auf $+69^{\circ}\text{C}$ auffallend. Die temperaturabhängige Änderung der Halbwertsbreite des Signals ist in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ qualitativ dieselbe.

In Abb. 15 und 16 ist dieser Sachverhalt noch einmal dargestellt.

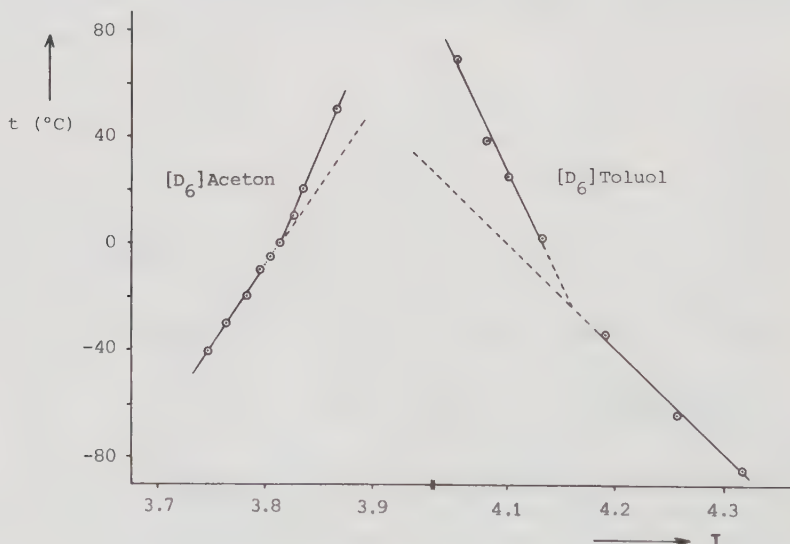


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonen 2-,7-H von **190a** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ und $[\text{D}_8]\text{Toluol}$

Zur Bestätigung der im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Phänomene wurde die Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -NMR-Spektrums in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ untersucht. Es weist bei -40°C nur die für **190a** geforderten Signale auf. Das C-2-,7-Signal erfährt beim Erwärmen der Meßprobe von -40°C ($\delta = 128.61\text{ ppm}$, $\Delta_{\text{ex}} = 1\text{ Hz}$) auf $+40^{\circ}\text{C}$ ($\delta = 127.9\text{ ppm}$, $\Delta_{\text{ex}} = 5\text{ Hz}$) eine diamagnetische Verschiebung von 18 Hz und hat bei 0°C ($\delta = 128.3\text{ ppm}$) seine größte Linienbreite

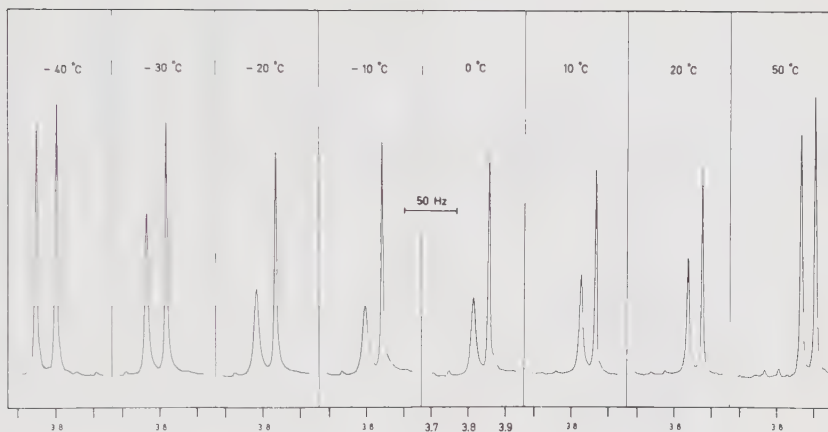


Abb. 16. Temperaturabhängigkeit der Linienform des 2-,7-H- und 4-,5-H-Signals von 190a in $[D_6]$ Aceton (360 MHz)

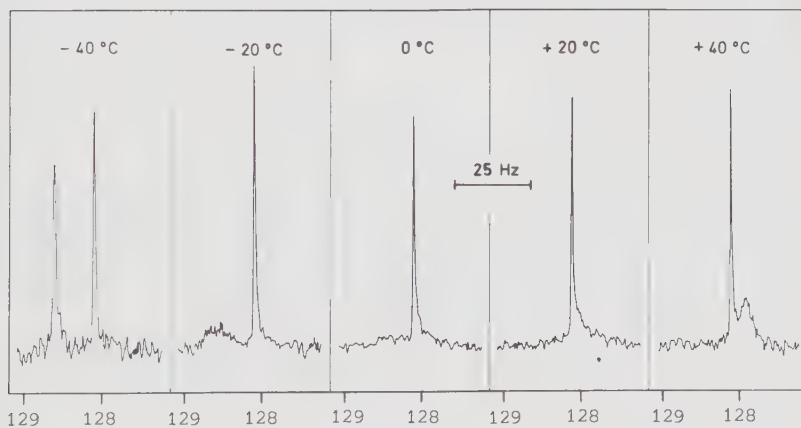


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit der Linienform des C-2,-7-Signals (zusammen mit dem Signal von C-o) von 190a in $[D_6]$ Aceton (25.2 MHz)

($\Delta_{\text{ex}} = 20 \text{ Hz}$). Die Linienbreite und die chemische Verschiebung des C-o-Kohlenstoffatoms des Tosylrestes ($\delta = 128,06 \text{ ppm}$) sowie aller anderen Signale verändern sich zwischen -40 und +40 °C praktisch nicht (vergl. Abb. 17).

Das Verhalten des 2-,7-H- bzw. des C-2,-7-Signals ist typisch für den Fall eines schnellen reversiblen Gleichgewichts, bei dem die Konzentration der einen Komponente sehr gering ist ¹²³⁾. Zur Berechnung der thermodynamischen und kinetischen Parameter des Gleichgewichtes bedient man sich der Formeln I - IV ^{123) *)}:

Formel I	$P_B = 2 \pi \delta \nu$
Formel II	$P_B = (\bar{\nu} - \nu_A) (\nu_B - \nu_A)$
Formel III	$k = \pi \Delta_a$
Formel IV	$k = \frac{4 \pi p_A p_B^2 \delta \nu^2}{\Delta_a}$

Nach Formel I bzw. II errechnet sich für **191a** bei -10 °C (in [D₆] Aceton) ein Gleichgewichtsanteil von 1.0% (aus dem ¹H-NMR-Spektrum mit $\nu_B = 1584$ Hz ^{**)}) bzw. bei 0 °C von 0.9% (aus dem ¹³C-NMR-Spektrum mit $\nu_B = 1212$ Hz ^{**)}). Über die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion **190a** $\rightleftharpoons$ **191a** lassen sich nun die Werte für die Enthalpie ΔH° und Entropie ΔS° abschätzen. Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Halbwertsbreiten Δ_{ex} können nach Formel III und Formel IV zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten herangezogen werden, die nach *Arrhenius* und *Eyring* die kinetischen Parameter ergeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

*) Formel I gilt am Koaleszenzpunkt; Formel II und IV gelten im Bereich des schnellen Austauschs; Formel III gilt im Bereich des langsamen Austauschs. Darin bedeuten P_A, P_B = Molenbrüche der Komponenten A und B; $\nu_{A,B}$ = Resonanzfrequenzen der am Austausch beteiligten Kerne (¹H und ¹³C) in Hz; $\bar{\nu}$ = Mittelwertsignal im Bereich schnellen Austausches in Hz; $\delta \nu = \nu_B - \nu_A$ in Hz; $\Delta_a = \Delta_{ex} - \Delta_O$ worin Δ_a die durch den Austausch bedingte zusätzliche Halbwertsbreite, Δ_{ex} die beobachtete Halbwertsbreite und Δ_O die natürliche Halbwertsbreite in Hz ist.

) Für ν_B wurde der bei **191b (vergl. Kapitel 5.4) erhaltene Wert von $T = 5.60$ (1-,6-H) bzw. $\delta = 48.18$ ppm (C-1,-6) angenommen.

5.4. NMR-spektroskopische Untersuchung des Azepin-Benzolimin-Systems **190b** $\rightleftharpoons$ **191b**

Im Falle des aus **67** erhaltenen Produktes weist das 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei -79°C die Anwesenheit von zwei Komponenten aus. Der Hauptkomponente wird auf Grund des Signals bei $\tau = 3.24$ die monocyclische Struktur des Azepins **190b** zugewiesen. Das Singulettssignal der Nebenkomponte - neben Signalen der Tosylgruppe (teilweise durch die von **190b** überlagert) und isochronen Estersignalen - liegt mit $\tau = 5.60$ in dem für die 1,6-Protonen in Benzolimininen erwarteten Bereich (vergl. Fußnote Seite 343). Die Struktur des Benzolimins **191b** ist damit klar ausgewiesen.

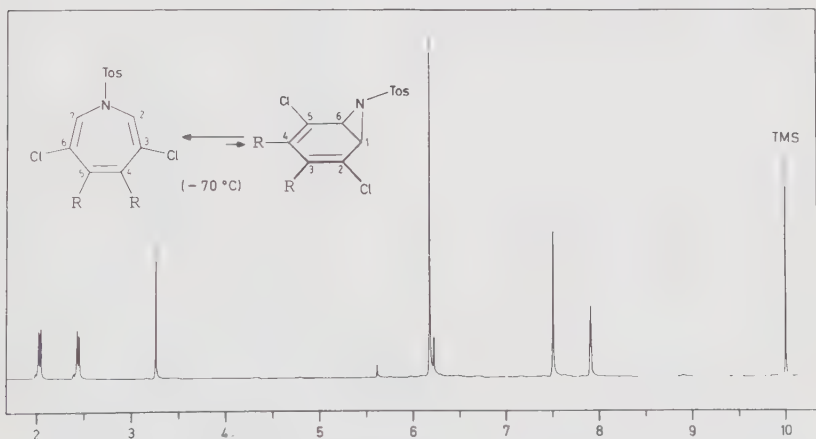


Abb. 18. ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz) von **190b** $\rightleftharpoons$ **191b** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei -70°C ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

τ (**190b**) = 2.01 (d, 2 H), 2.42 (d, 2 H), 3.24 (s, 2-,7-H), 6.16 (s, OCH_3), 7.49 (s, CH_3).

τ (**191b**) = 1.98 (d, 2 H), 2.57 (d, 2 H), 5.60 (s, 1-,5-H), 6.21 (s, OCH_3), 7.49 (s, CH_3).

Auch das bei -79°C registrierte ^{13}C -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ weist die beiden Komponenten aus. Für **190b** findet man neben den erwarteten Signalen der Substituenten - von diesen ist besonders die Multiplizität des Ester-C=O-Signals für die Stellung der

Estergruppen aussagekräftig *) - die Signale zweier quartärer (C-3,-6 und C-4,-5) und eines tertiären (C-2,-7) olefinischen Kohlenstoffatome. Das Vorliegen von **191b** wird hauptsächlich durch das Signal mit $\delta = 48.32$ ppm belegt. Die aus dem unentkoppelten Spektrum abgeschätzte $^1J_{C-1,-6,H}$ -Kopplungskonstante von 170 Hz hat eine für Aziridine typische Größenordnung **). Selektive Entkopplungsexperimente machen die Verknüpfung der 2-,7-H- und 1-,6-H-Signale im ^1H -NMR-Spektrum mit den C-2,-7- bzw. C-1,-6-Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum zweifelsfrei.

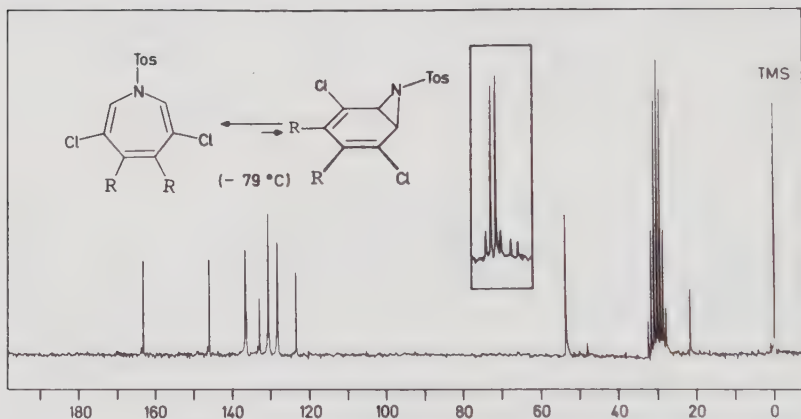


Abb. 19. ^{13}C -NMR-Spektrum (25.2 MHz) von **190b** $\rightleftharpoons$ **191b** in $[D_6]Acetone$ bei $-79^\circ C$ ($R = COOCH_3$)

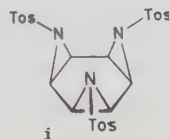
τ (**190b**) = 164.0 (s, CO), 146.8 (s, C-p), 137.3 (d, C-2,-7), 137.1 (s, C-4,-5), 133.6 (s, C-s), 131.3 (d, C-m), 128.9 (d, C-o), 124.1 (s, C-3,-6), 53.9 (q, OCH_3), 21.6 (q, CH_3) ppm.

τ (**191b**) = 164.4 (s, CO), 147.2 (s, C-p), 134.1 (s, C-s), 131.6 (d, C-m), 131.6 (s, C-3,-4), 129.2 (d, C-o), 124.1 (s, C-2,-5), 53.7 (q, OCH_3), 48.3 (d, C-1,-6), 21.6 (q, CH_3);

$J_{C-1,H} = J_{C-6,H} = 170$ Hz.

*) Fußnote siehe nächste Seite.

) Im Tritosyl-*cis*-benzoltriimin **i ist $J_{C,H} = 177$ Hz 90).



Die Integration bei -70°C der ^1H -Signale bei $\tau = 3.24$ und $\tau = 5.60$ ergibt für **191b** einen Gleichgewichtsanteil von $10.1 \pm 0.2\%$ (Mittelwert aus fünf Messungen).

Weitere Information über das bei -70°C eingefrorene Gleichgewicht **190b** $\rightleftharpoons$ **191b** wurde von der Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ erwartet *).

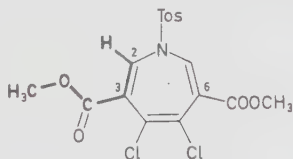
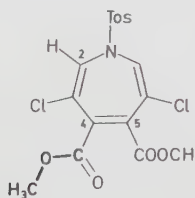
Im 360 MHz-Spektrum verbreitert sich das bei -70°C scharfe 1-,6-H-Signal von **191b** beim Erwärmen der Meßprobe sehr rasch und ist oberhalb -30°C nicht mehr sichtbar (s. Abb. 20).

In Abb. 21 ist die Temperaturabhängigkeit des Signals 2-,7-H (90 MHz) von **190b** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ersichtlich: Das bei -70°C scharfe Signal ($\Delta_{\text{ex}} = 1.1\text{ Hz}$) erreicht seine größte Halbwertsbreite ($\Delta_{\text{ex}} = 22.2\text{ Hz}$) bei -6°C (Koaleszenzpunkt) und wird oberhalb $+40^{\circ}\text{C}$ wieder schmal ($\Delta_{\text{ex}} (+50^{\circ}\text{C}) = 1.7\text{ Hz}$). Parallel der Veränderung der Halbwertsbreite wird das Signal bei Erwärmen diamagnetisch verschoben (vergl. Abb. 22). Zwischen -20°C und 0°C tritt eine sprunghafte Änderung der chemischen Verschiebung um 0.22 ppm ($= 20.3\text{ Hz}$) nach hohem Feld auf, während oberhalb 0°C eine ebenfalls diamagnetische Verschiebung, und zwar im selben Maße, wie zwischen -70 und -20°C zu beobachten ist. Im

*) Eine Analyse des ^{13}C -NMR-Spektrums ist wegen der sich überlagernden Signale von C-2,7 und C-4,-5 nicht sinnvoll. Bei Raumtemperatur sind diese Signale breit und nicht sichtbar.

Fußnote der vorhergehenden Seite.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Festlegung der Estergruppen in Position 4 und 5 stützt sich auf die Multiplizität des Ester-C=O-Signals im unentkoppelten Spektrum. Dieses ist auf Grund der Dreibindungskopplung mit den Protonen der OCH_3 -Gruppe mit $^3J_{\text{C}=\text{O}} = 4.0\text{ Hz}$ zum Quartett aufgespalten. Bei 3,4-Stellung der Ester wäre eine zusätzliche Dreibindungskopplung mit 2-H von ca. $4-7\text{ Hz}$ zu erwarten ^{32a,b}).



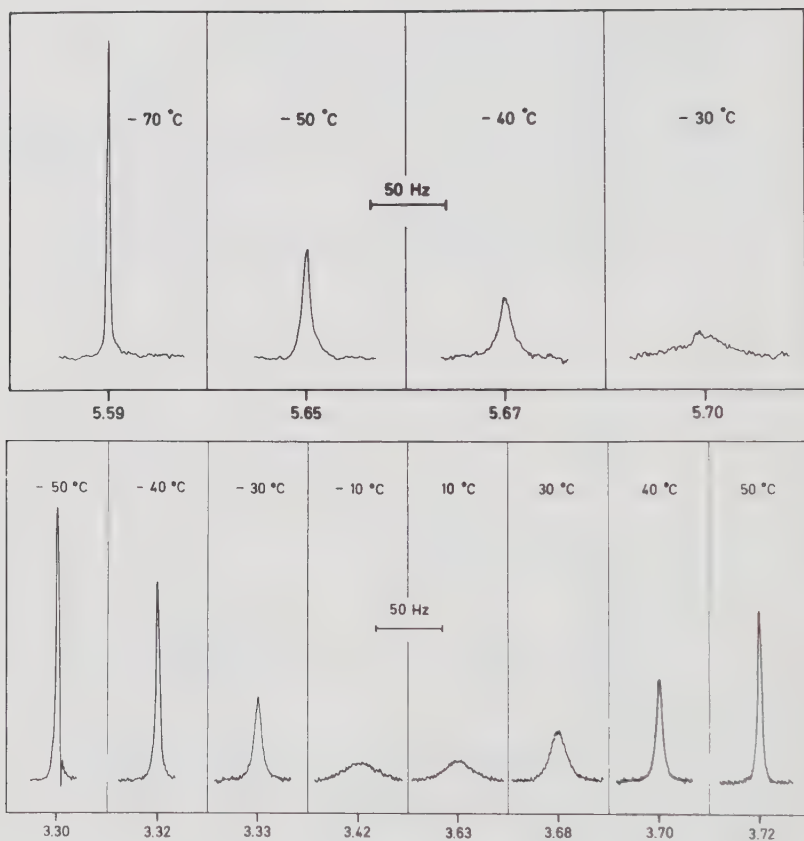


Abb. 20 und 21. Temperaturabhängigkeit der Linienform des 1-,6-H-Signals von **191b** (oben, 360 MHz) und des 2-,7-H-Signals von **190b** (unten, 90 MHz) in $[D_6]$ Aceton

Verlauf dieser Vorgänge zeigen die anderen Signale keine Linienverbreiterung. Die beobachteten Signalverschiebungen der übrigen Signale kann man auf den Solvenseffekt des Acetons zurückführen¹²⁴⁾. Die Untersuchung in $CDCl_3$ als Lösungsmittel (360 MHz) ergibt qualitativ dasselbe Ergebnis, nur daß die Zu- und Abnahme der Linienbreite von einer schwachen, durch die sprunghafte Änderung zwischen 0 und +30 °C unterbrochenen paramagnetischen Verschiebung begleitet wird (Abb. 22) .

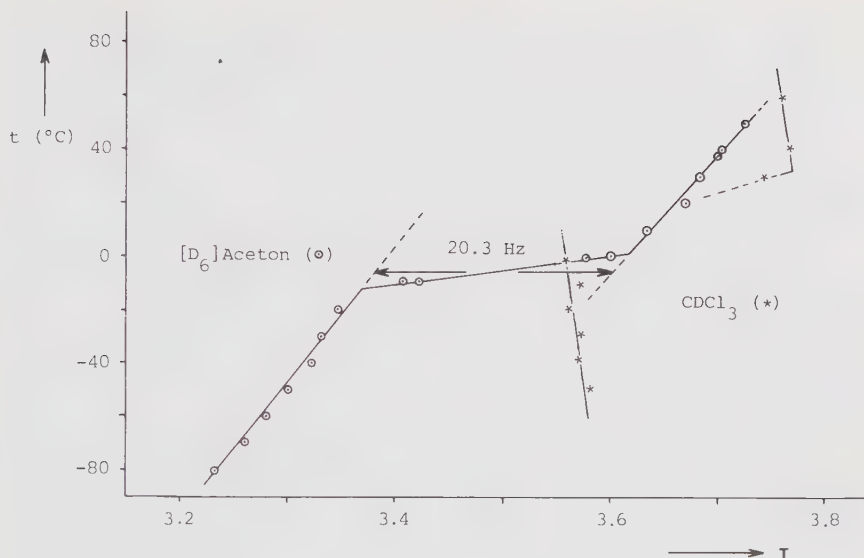


Abb. 22. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonen 2-,7-H von **190b** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (90 MHz) und CDCl_3 (360 MHz)

Dieses Verhalten des 2-,7-H-Signals spiegelt das schnelle, reversible Gleichgewicht zwischen **190b** und **191b** wieder und eröffnet wie bei **190a** $\rightleftharpoons$ **191a** den Zugang zu thermodynamischen und kinetischen Daten. Aus der Verschiebungsänderung (bei 90 MHz in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) am Koaleszenzpunkt läßt sich nach Formel II bei -6°C ein Gleichgewichtsanteil an **191b** von 10.2% berechnen; denselben Anteil erhält man über die Formel I aus δ (10.1%). Der Vergleich mit dem durch Integration bei -70°C erhaltenen Wert (10.1%) zeigt, daß die Gleichgewichtskonstante temperaturunabhängig und ΔH° demnach praktisch Null, sowie daß die Entropie ΔS° negativ ist.

Die Linienformanalyse liefert über die Formeln III und IV die kinetischen Parameter.

In Tabelle 5 sind alle Daten der Reaktion $190b \rightleftharpoons 191b$ zusammengefaßt und denen der entsprechenden Reaktion $190a \rightleftharpoons 191a$ gegenübergestellt (Meßwerte siehe experimenteller Teil Seite 403).

5.5. Zusammenfassung und Diskussion

Die Azepin-Benzolimin-Systeme $190a \rightleftharpoons 191a$ und $190b \rightleftharpoons 191b$ werden nach bewährten Verfahren durch Photolyse der Azanorbornadiene 73 und 67 zu den Azaquadricyclanen 192a und 192b und nachfolgender thermischer Isomerisierung synthetisiert. Bemerkenswert sind dabei vor allem Leichtigkeit und Selektivität des Thermolyse-schrittes. Verglichen mit dem in Kapitel 2.2. dargestellten C-unsubstituierten Azaquadricyclan 28a ($E_a = 114.3$ kJ/mol) ist 192a deutlich instabiler. (Mit $t_{1/2}(-30^\circ\text{C})$ von ca. 5-10 Minuten läßt sich die Aktivierungsenergie zu 75-85 kJ/mol abschätzen.) Zusätzliche Estergruppen setzen die Aktivierungsenergie soweit herab, daß 192b bei -80°C nicht beobachtet werden kann (daraus läßt sich E_a zu <63 kJ/mol abschätzen). In beiden Fällen erfolgt die Stabilisierung ausschließlich in der gewünschten Richtung ($192 \rightarrow 190 \rightleftharpoons 191$ und nicht im Sinne von $192 \rightarrow 193 \rightleftharpoons 194$) unter Spaltung der den Chlorresten gegenüberliegenden Cyclopropanbindung.

Die eingangs formulierte Erwartung, daß Chlorsubstituenten an C-3,-6 das bicyclische Valenztautomer im Azepin-Benzolimin-Gleichgewicht stabilisieren, hat sich bestätigt. Im Gegensatz zum unsubstituierten Tosyl-1H-Azepin-Benzolimin-System $129 \rightleftharpoons 130$ (vergl. Kapitel 4.1.) läßt sich bei $190a \rightleftharpoons 191a$ wie schon bei $188 \rightleftharpoons 189$ NMR-spektroskopisch ein Gewichtsanteil des Benzolimins von ca. 0.9-1.0% abschätzen. 191a entzieht sich jedoch auch bei tiefen Temperaturen einem direkten Nachweis.

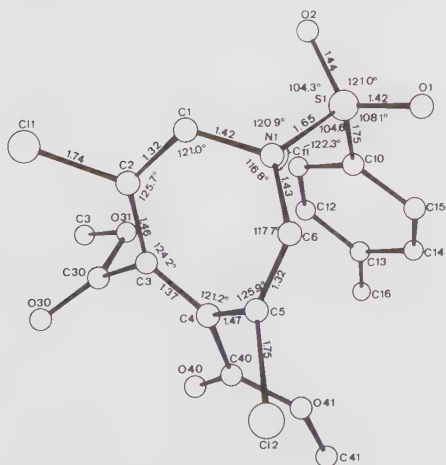
Durch zwei zusätzliche Estergruppen ($190b \rightleftharpoons 191b$) verändert man das System derart, daß der Gleichgewichtsanteil des Benzolimins 191b auf 10% ansteigt. Bei tiefen Temperaturen (-30 bis -79°C) läßt sich das schnelle Gleichgewicht einfrieren, so daß im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum scharfe Signale von 191b neben denen von 190b direkt beobachtbar werden. Erstmals ist somit der direkte

Nachweis eines Azepin-Benzolimin-Gleichgewichts gelungen ^{*)}.

Die thermodynamischen und kinetischen Parameter der Gleichgewichtsreaktionen (Tabelle 5) sind zwar auf Grund der Bestimmungsmethode mit größeren Fehlern behaftet, lassen aber eine qualitative Diskussion zu.

Die Bildungsenthalpie des Benzolimins **191a** ist um ca. 4.6 kJ/mol geringer als die des Azepins **190a**, während die Entropie beim Monocyclus um 54.4 J/grad mol über der des Bicyclus liegt. Der höhere Entropiegehalt von **190a** kann - wie beim unsubstituierten Oxepin ($\Delta H^\circ = -7.1$ kJ/mol, $\Delta S^\circ = -41.9$ J/grad mol) ^{92c)} - auf die im Vergleich zum starrereren Aromatenimin größere Beweglichkeit zurückgeführt werden und ist der Grund für die Begünstigung des Azepins bei Raumtemperatur. Die Estergruppen an C-4, C-5 bewirken eine Abnahme der Enthalpiedifferenz zwischen den beiden Strukturen auf praktisch Null. Der elektronische, die

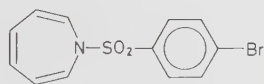
^{*)} In kristallinem Zustand liegt ausschließlich das monocyclische Valenztautomer **190b** vor (Röntgenstrukturanalyse von C.H. Krüger):



Abstände in Å

(Von der Nomenklatur abweichende Ringbezeichnung.)

Die C-C und N-N-Abstände weichen nur geringfügig von den für **i** ¹²⁵⁾ bekannten Werten ab.



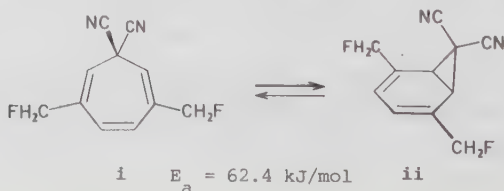
Tab. 5. Thermodynamische und kinetische Daten der Reaktionen
190a→**191a** und **190b**→**191b** (in [D₆]Aceton)

	190a → 191a	190b → 191b
ΔH° (kJ/mol)	-4.6 ± 2.1	0.0 ± 0.8
ΔS° (J/mol grad)	-54.4 ± 16.7	-18.0 ± 3.3
$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	54.0 ± 5.4	43.5 ± 2.1
$\Delta S^\ddagger$ (J/mol grad)	-4.6 ± 2.1	-43.5 ± 7.5
E_a (kJ/mol)	56.1 ± 5.4	46.9 ± 2.1
lg A	ca. 12.7	ca. 10.9

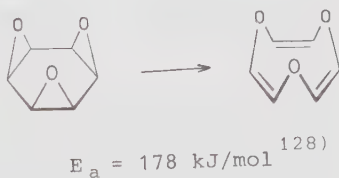
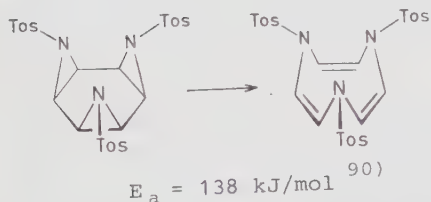
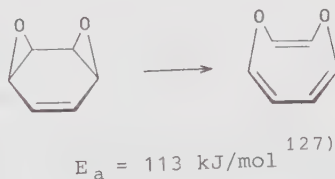
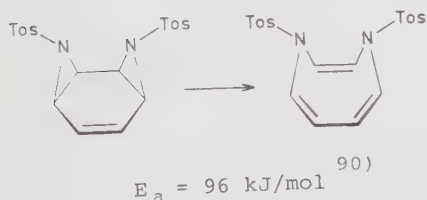
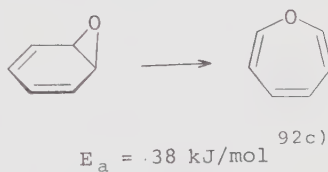
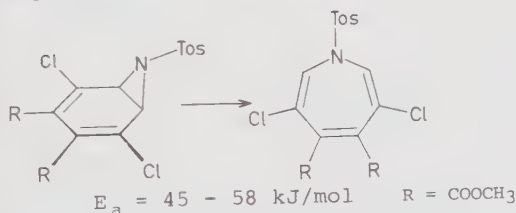
Iminform begünstigende Effekt der Estergruppen wird wahrscheinlich dadurch überkompensiert, daß die Substituenten (Ester- und Chlorreste) beim Übergang **190b**⇌**191b** näher zusammenrücken. Die Substitution führt folglich zu einer relativen Destabilisierung der Iminform; daß **191b** trotzdem zu 10% im Gleichgewicht vorliegt, ist auf die stark verringerte Entropiedifferenz zurückzuführen. Das hat weniger seine Ursache in der relativen Erhöhung der Entropie in **191b**, sondern eher in der Erniedrigung der Entropie in **190b**, was durch die eingeschränkte Beweglichkeit des Siebenrings durch die zusätzlichen Substituenten plausibel erklärbar ist.

Die Aktivierungsenergien der Reaktionen **190a**→**191a** und **190b**→**191b** unterscheiden sich bei Berücksichtigung der Fehler nur geringfügig voneinander, sind aber beträchtlich größer als beim System Oxepin-Benzoloxid oder z.B. bei 7,7-disubstituierten Cycloheptatrien-Norcaradien-Systemen (ca. 29-42 kJ/mol)^{126) *}.

*) Bemerkenswert ist die Aktivierungsenergie des Systems **i**⇌**ii** (113b).



Interessant ist der Vergleich mit den Aktivierungsenergien der Isomerisierung von Bis- und Trisheterohomobenzolen. Die veränderten Tendenzen können in der unterschiedlichen Flexibilität der Systeme ihre Gründe haben. Eine Abschätzung der energetischen Gegebenheiten im C-unsubstituierten *N*-Tosyl-Azepin-Benzolimin-System $129 \rightleftharpoons 130$ oder im Grundsystem $182c \rightleftharpoons 183c$ ($R=H$) ist jedoch wegen fehlender Energiedaten geeigneter Vergleichssysteme nicht möglich.



Prinzipiell ist es also möglich, durch geeignete Substitution die Benzolimin-Struktur soweit zu begünstigen, daß ihre Existenz direkt nachgewiesen werden kann. Unter Berücksichtigung der oben erhaltenen, das Azepin-Benzolimin-Gleichgewicht bestimmenden Faktoren erscheint die Suche nach weiteren Derivaten insofern interessant, als nicht ausgeschlossen ist, Systeme zu finden, bei denen das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Benzolimins liegt.

6. Experimenteller Teil

Benutzte Geräte und allgemeine Hinweise siehe experimenteller Teil zu Teil I (Seite 103).

3,5,10-Trioxa-*exo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-on (**16a**) und 3,5,10-Trioxa-*endo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-on (**16b**):

16a und **16b** werden in Anlehnung an M.S. Newman²³⁾ nach folgender Vorschrift hergestellt:

Die Mischung von 576 g (6 mol) Vinylencarbonat und 102 g (1.5 mol) Furan wird im Autoklaven unter stetigem Schütteln 17 - 20 h bei 120 °C - 127 °C gehalten. Nach Destillation unter vermindertem Druck (Vakuum bis 2.7 mbar, Temperatur bis 150 °C) erhält man 450 - 500 g unumgesetztes Vinylencarbonat und nach Steigern des Vakuums auf 0.03 mbar bei 150 °C - 170 °C 70 - 80 g (30 - 35 % bezogen auf Furan) eines Gemisches von **16a** und **16b** (*exo/endo*-Verhältnis 1:4), das in der Vorlage schnell erstarrt. Es kann ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Die beiden Isomeren (1 g) können durch Chromatographie an Kieselgel (60/3 cm, 150 g, Benzol/Essigester 1:1) voneinander getrennt werden (erste Fraktion: 800 mg **16b** (Schmp. 150 °C); zweite Fraktion: 200 mg **16a** (Schmp. 138 °C)) und aus Benzol als farblose Kristalle erhalten werden.

16a:

UV (Ethanol): Kein Maximum bis 200 nm.-

IR (KBr): 3085, 3035 (C-H), 1773 (C=O), 1370, 1170, 1069, 1019, 909, 811, 768, 702, 638 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.52 (m, 8-,9-H), 4.90 (m, 1-,7-H), 5.30 (s, (C-2,-6)).-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 134.8 (C-8,-9), 80.8 (C-1,-7), 76.5 ppm (C-2,-6)).-

C ₇ H ₆ O ₄ (154.1)	Ber. C 54.55 H 3.92
	Gef. C 54.64 H 4.10

16b:

UV (Ethanol): Kein Maximum bis 200 nm.-

IR (KBr): 3090, 3040, 2995 (C-H), 1783 (C=O), 1370, 1151, 1090, 1070, 1028, 903, 845, 764, 723, 559 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 3.45 (m, 8-,9-H), 4.7 - 5.05 (m, 1-,6-H und 2-,7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 134.2 (C-8,-9), 79.4 (C-1,-7), 74.4 ppm (C-2,-6).-

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ (154.1)	Ber.	C 54.55	H 3.92
	Gef.	C 54.40	H 4.01

7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-*exo*,3-*exo*-diol (**17a**) und

7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-*endo*,3-*endo*-diol (**17b**):

Die Lösung von 77.0 g (0.5 mol) des *exo/endo*-Gemisches **16a/16b** (Verhältnis 1:4) in 500 ml 1 M wäßriger Kalilauge wird 2 h lang rückfließend erhitzt. Nach Abkühlen und Neutralisieren mit 3 M Salzsäure (starkes Schäumen durch CO_2 -Entwicklung) entfernt man den größten Teil des Wassers im Vakuum und digeriert den Rückstand mehrmals mit Essigsäuremethylester. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 62.0 g (97 %) **17a** und **17b** (Verhältnis 1:4) als farbloses, langsam erstarrendes Öl²⁴⁾, das ohne weitere Reinigung weiterverwendet wird.

Die beiden Isomeren (1 g) können durch Chromatographie an Kieselgel (60/3 cm, 150 g, Essigsäuremethylester) voneinander getrennt werden, wobei man in der ersten Fraktion 800 mg **17b** (Kristalle aus Ether; Schmp. 153 °C) und in der zweiten Fraktion 200 mg **17a** (Kristalle aus Ether; Schmp. 100 °C) erhält.

Verseift man reines **16a** bzw. reines **16b** nach obiger Vorschrift, erhält man in ebenfalls nahezu quantitativer Ausbeute isomerenfreies **17a** bzw. **17b**.

17a:

UV (Ethanol): Kein Maximum bis 200 nm.-

IR (KBr): 3400 (OH), 3000, 2960, 2920 (C-H), 1438 (C=C), 1330, 1295, 1187, 1098, 1078, 1003, 894, 830, 781, 700, 646 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 3.66 (m, 5-,6-H), 5.23 (m, 1-,4-H), 5.92 (br.s, 2 OH), 6.16 (br.s, 2-,3-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 135.3 (C-5,-6), 83.8 (C-1,-4), 68.1 ppm (C-2,-3); $J_{\text{C-1,H}} = J_{\text{C-4,H}} = 166$, $J_{\text{C-2,H}} = J_{\text{C-3,H}} = 158$, $J_{\text{C-5,H}} = J_{\text{C-6,H}} = 176$ Hz.-

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ (128.1) Ber. C 56.25 H 6.29
Gef. C 56.28 H 6.34

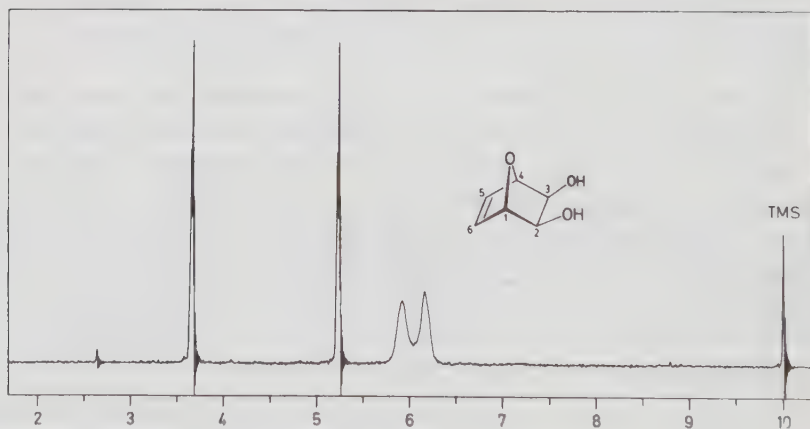


Abb. 23. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **17a**

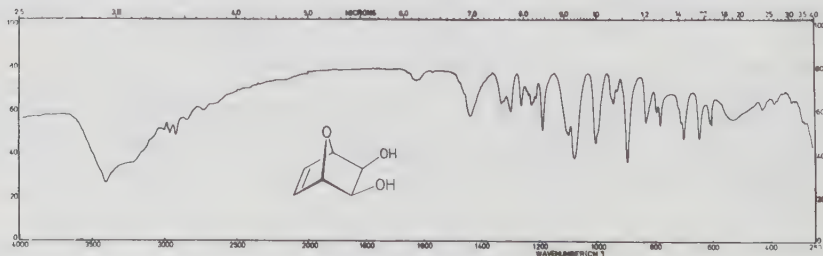


Abb. 24. IR-Spektrum von **17a** (KBr)

17b:

UV (Ethanol): Kein Maximum bis 200 nm.-

IR (KBr): 3320 (OH), 3025, 2955, 2915 (C-H), 1420, 1396, 1330, 1296, 1264, 1225, 1162, 1101, 1080, 1027, 991, 904, 897, 790, 727, 605 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 3.50$ (m, 5-,6-H), 4.9 - 5.3 (m, 1-,4-H), 5.65 - 6.1 (m, 2-,3-H), 6.6 - 6.95 (m, 2 OH).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 134.9$ (C-5,-6), 80.4 (C-1,-4), 67.1 ppm (C-2,-3); $J_{\text{C-1,H}} = J_{\text{C-4,H}} = 166$, $J_{\text{C-2,H}} = J_{\text{C-3,H}} = 158$, $J_{\text{C-5,H}} = J_{\text{C-6,H}} = 176$ Hz.-

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ (128.1) Ber. C 56.25 H 6.29
Gef. C 56.10 H 6.11

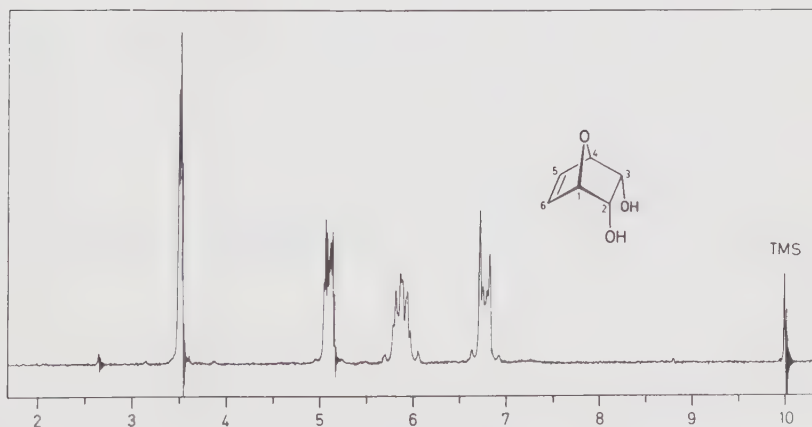


Abb. 25. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **17b**

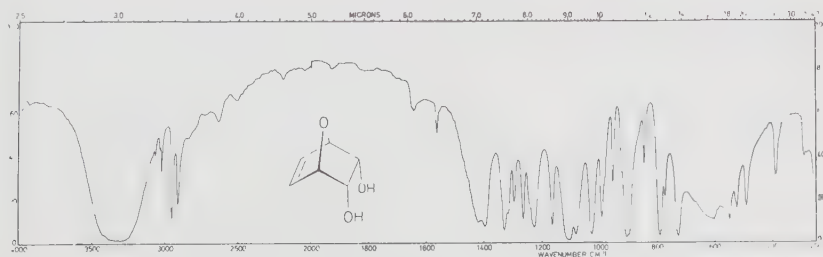


Abb. 26. IR-Spektrum von **17b** (KBr)

3,5,10-Trioxa-*exo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-thion (**18a**) und
3,5,10-Trioxa-*endo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-thion (**18b**):

Die gerührte Lösung von 62 g (0.48 mol) des *exo/endo*-Gemisches **17a/17b** (Verhältnis 1:4) und 90 g (0.51 mol) N,N'-Thiocarbonyldiimidazol (nach der Vorschrift von H. Staab¹²⁹) aus 59 g Thiophosgen und 140 g Imidazol hergestellt) in 3 l wasserfreiem Toluol wird 4 h lang rückfließend erhitzt. Anschließend wird die noch heiße Reaktionsmischung dreimal mit heißem Wasser gewaschen, nach dem Abkühlen getrocknet und nach Einengen auf ca. 1 l im Eisbad abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Benzol umkristallisiert, wobei man 58 g (68 %) eines Gemisches von **18a** und **18b** (Verhältnis 1:4) als farblose Kristalle erhält, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

Eine Trennung des *exo/endo*-Gemisches gelingt durch Säulenchromatographie (1 g Gemisch, 60/3 cm, 150 g Kieselgel, Benzol/Essigester 2:1), wobei die erste Fraktion ca. 750 mg **18b** (Kristalle aus Benzol, Schmp. 160 °C) und die zweite Fraktion ca. 250 mg **18a** (Kristalle aus Benzol, Schmp. 170 °C) liefert.

Aus den reinen Diolen **17a** bzw. **17b**, nach obiger Vorschrift umgesetzt, erhält man die reinen, isomerenfreien Thiocarbonate **18a** bzw. **18b** in gleicher Ausbeute.

18a:

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 300 (32), 237 nm (20850).-

IR (KBr): 3085, 3015, 2915 (C-H), 1340, 1270, 1248, 1155, 992, 911, 891, 802, 701 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.55 (m, 8-,9-H), 4.82 (m, 1-,7-H), 4.98 (s, 2-,6-H).-

C ₇ H ₆ O ₃ S (170.2)	Ber.	C 49.40	H 3.55	S 18.84
	Gef.	C 49.49	H 3.75	S 18.85

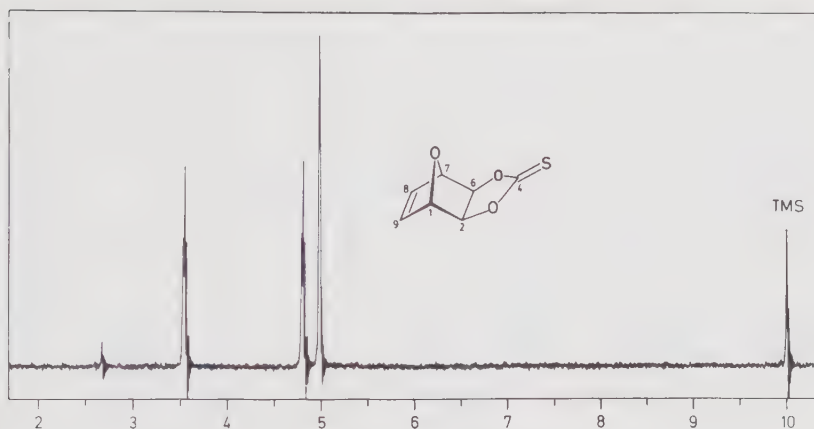


Abb. 27. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **18a**

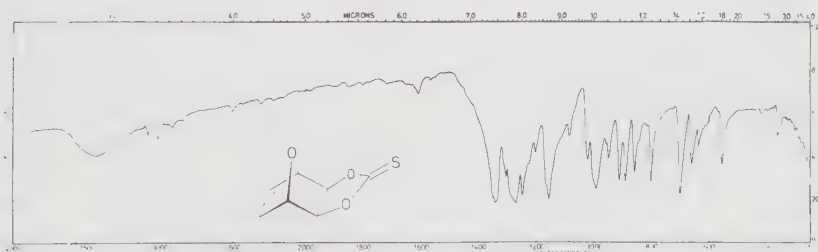


Abb. 28. IR-Spektrum von **18a** (KBr)

18b:

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 300 (32), 237 nm (19900).-

IR (KBr): 3040, 2910 (C-H), 1350, 1340, 1291, 1278, 1145, 1023, 1012, 884, 842, 724, 610 cm^{-1} .-

^1H -NMR (CDCl_3): τ = 3.42 (m, 8-,9-H), 4.6 - 4.8 (m, 1-,7-H und 2-,6-H).-

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$ (170.2) Ber. C 49.40 H 3.55 S 18.84

Gef. C 49.56 H 3.59 S 18.83

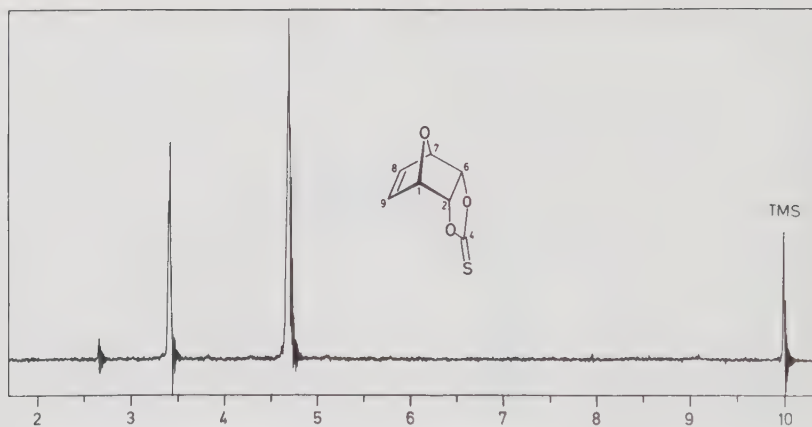


Abb. 29. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **18b**

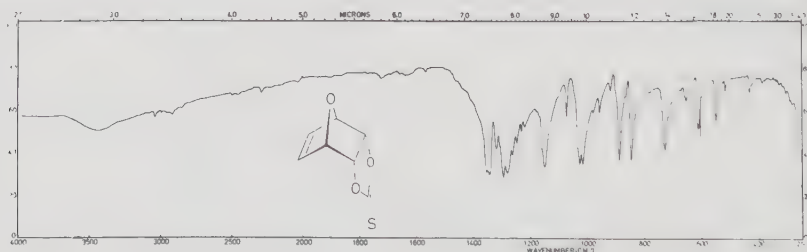


Abb. 30. IR-Spektrum von **18b** (KBr)

7-Oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**9**):

Die Lösung von 58 g (0.33 mol) *exo/endo*-Gemisch **18a/18b** (Verhältnis 1:4) in 1200 ml frisch destilliertem Triäthylphosphit wird 120 h lang bei einer über das angelegte Vakuum von 225 - 240 mbar (Manostat) geregelten, durch ein Innenthermometer kontrollierten Temperatur von 115 °C - 120 °C zum Sieden erhitzt (Badtemperatur 140 °C - 145 °C), wobei man das gebildete Oxanorbornadien **9** im Gemisch mit Furan und Triäthylphosphit laufend über eine Drehbandkolonne (wirksame Bandlänge: 1.50 m) mit angeschlossener Kühlfalle (~ 78 °C) aus dem Reaktionsgemisch in eine eisgekühlte Vorlage abdestillierte. Die Destillationsgeschwindigkeit wird von anfänglich 2 Tropfen pro min (Rücklaufverhältnis ca. 100; Kolonnenkopftemperatur 86 °C - 96 °C) auf ca. 1 Tropfen pro 5 min

(Rücklaufverhältnis ca. 1000; Kolonnenkopftemperatur 90 °C - 115 °C) gesenkt. Das Destillat aus **9** und Triäthylphosphit (ca. 60 g; 35 % **9**) (die Kühlfalle enthält neben geringen Spuren **9** und Phosphit ca. 4 g (18 %) Furan) wird erneut über eine Drehbandkolonne (wirksame Bandlänge: 1.50 m) destilliert, wobei man bei 225 mbar und 84 °C (Rücklaufverhältnis ca. 100) 19.0 g (61 %) reines Oxanorbornadien **9** als farblose, stark lichtbrechende, luftempfindliche und intensiv süß riechende Flüssigkeit erhält, die bei Normaldruck bei 129 °C unzersetzt siedet und bei 11 °C erstarrt. Das bei der Reaktion im Kolonnensumpf zurückbleibende überschüssige Triäthylphosphit (Sdp. 99 °C/225 mbar) kann durch Drehbanddestillation von Triäthylthiophosphat (Sdp. 153 °C/225 mbar) abgetrennt und erneut eingesetzt werden.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 247 nm (124); $\epsilon_{220} \approx 480$.-

IR (Film): 3080, 3010 (C-H), 1281, 1020, 872, 710, 659, 600 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): τ = 2.97 (m, 2-,3-,5-,6-H), 4.60 (m, 1-,4-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 144.7 (C-2,-3,-5,-6), 82.5 ppm (C-1,-4);

$J_{\text{C-2,H}} = J_{\text{C-3,H}} = J_{\text{C-5,H}} = J_{\text{C-6,H}} = 180.7$, $J_{\text{C-1,H}} =$

$J_{\text{C-4,H}} = 166.0$ Hz.-

MS (70 eV): m/e = 95 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 3 %), 94 (M^+ , 38 %), 69 (5 %), 68 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$, 100 %), 66 (38 %), 65 (28 %), 63 (6 %), 51 (7 %), 50 (7 %), 49 (9 %), 40 (31 %), 39 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{CHO}$, 58 %), 38 (15 %), 37 (8 %), 29 (CHO^+ , 12 %), 27 (5 %), 26 (C_2H_2^+ , 12 %).-

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (94.1) Ber. C 76.57 H 6.43

Gef. C 76.41 H 6.64

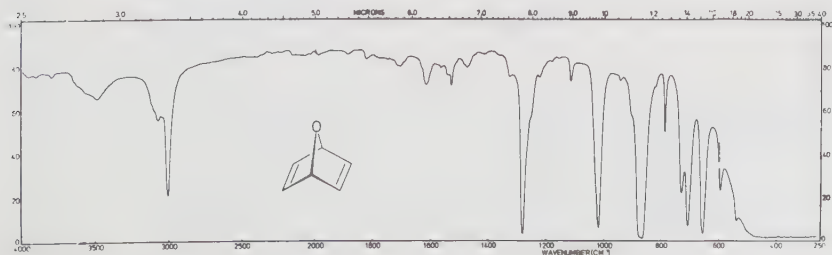


Abb. 31. IR-Spektrum von **9** (Film)

3-Oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (12):

Die Lösung von 4.70 g (50 mmol) **9** in 600 ml wasserfreiem Aceton belichtet man 6 h lang bei -30 °C (450-W-Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex-Filter). Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum 530 mbar über eine Drehbandkolonne (wirksame Bandlänge 1.50 m) abdestilliert (Rücklaufverhältnis ca. 10, Kolonnenkopftemperatur ca. 20 °C), wobei darauf zu achten ist, daß die Badtemperatur 50 °C nicht übersteigt. Anschließend destilliert man den Sumpfrückstand im Vakuum (65 mbar) über eine kurze Vigreuxkolonne (Badtemperatur nicht über 60 °C!), wobei bei 48 °C - 52 °C 4.37 g (93 %) in die eisgekühlte Vorlage destillieren.

UV (Methanol): Kein Maximum bis 210 nm; $\epsilon_{220} = 35.-$

IR (Film): 3075 (C-H), 1350, 1224, 1080, 993, 963, 900, 792, 760, 740 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 5.72$ (m, 2-,4-H), 8.25 (m, 1-,5-,6-,7-H);
(100 MHz, C₆D₆): $\tau = 5.83$ (m, 2-,4-H), 8.49 (m, 1-,5-,6-,7-H).-

¹³C-NMR (C₆D₆/CCl₄ 3:1): $\delta = 62.4$ (C-2,-4), 16.3 ppm (C-1,-5,-6,-7); $J_{C-1,H} = J_{C-5,H} = J_{C-6,H} = J_{C-7,H} = 200$, $J_{C-2,H} = J_{C-4,H} = 182$ Hz.-

C₆H₆O (94.1) Ber. C 76.57 H 6.43

Gef. C 76.40 H 6.72

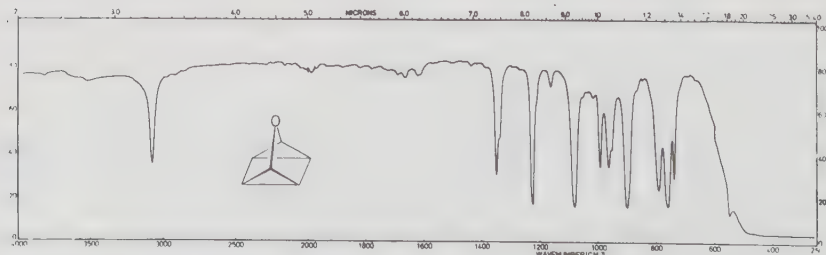


Abb. 32. IR-Spektrum von **12** (Film)

8-(*p*-Toluolsulfonyl)-3-oxa-8-aza-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**57**):

Die Lösung von 18.2 g (50 mmol) **34a** und 37.0 g (150 mmol) 70proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (mit 30 % *m*-Chlorbenzoesäure verunreinigt) in 300 ml Chloroform wird unter Zusatz von 15.0 g Na₂HPO₄ 96 h bei 25 °C gerührt. Nach Abtrennen der Feststoffe und Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 150 ml Ether aufgenommen und 2 h bei -20 °C belassen. Der Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert: 14.8 g (78 %) farblose Kristalle, Schmp. 138 °C.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 274 (sh, 2180), 263 (sh, 3340), 225 (sh, 3850), 227 nm (16150).-

IR (KBr): 3080, 2955, 2845 (C-H), 1740, 1720 (C=O), 1625 (C=C), 1438, 1341 (SO₂), 1270, 1160 (SO₂), 1085, 1029, 850, 812, 735, 600 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.2 - 2.4 (m, 2H), 2.6 - 2.85 (m, 2H), 4.98 (br.s, 1-,5-H), 6.2 - 6.25 (br.s, 2 OCH₃ und 2-,4-H), 7.60 (s, CH₃).-

C₁₇H₁₇NO₇S (379.4) Ber. C 53.82 H 4.52 N 3.69
Gef. C 53.92 H 4.65 N 3.53

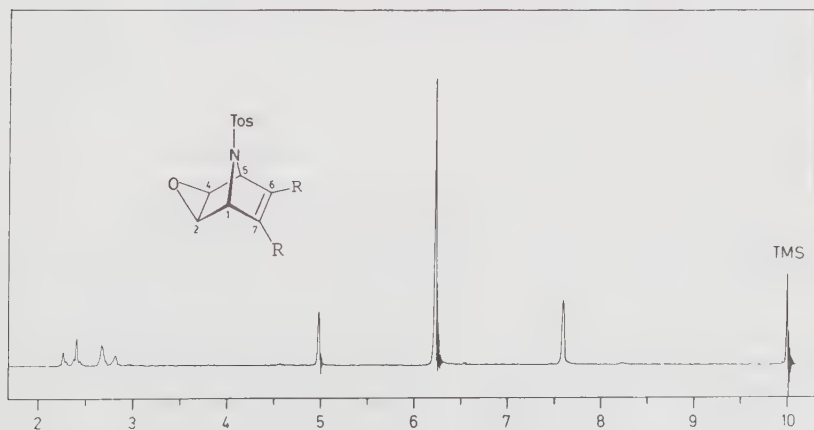


Abb. 33. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **57** (R = COOCH₃)

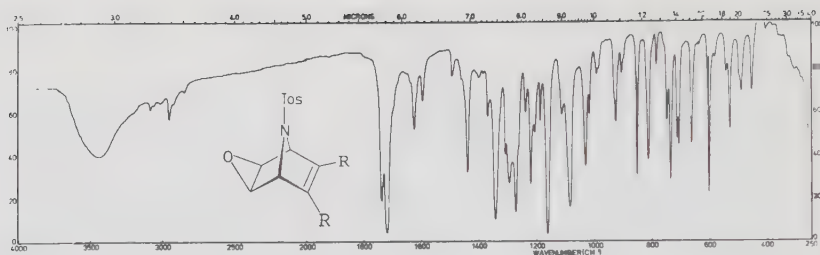


Abb. 34. IR-Spektrum von **57** (KBr)

8-(*p*-Toluolsulfonyl)-3-oxa-8-aza-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-6-*exo*,7-*exo*-dicarbonsäure-dimethylester (**58**):

Die über 0.80 g Pd/C (10 %) bei 25 °C geschüttelte Lösung von 14.8 g (39 mmol) **57** in 1 l wasserfreiem Methanol absorbiert innerhalb von 3 h ca. 900 ml Wasserstoff. Nach Abtrennen des Katalysators und Einengen des Lösungsmittels auf 200 ml kristallisieren 12.0 g (81 %) farblose Nadeln, Schmp. 194 °C.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 273 (sh, 4500), 228 nm (27400).-

IR (KBr): 3070, 2950, 2845 (C-H), 1733 (C=O), 1436, 1321 (SO₂), 1225, 1146 (SO₂), 1091, 1055, 1010, 856, 809, 662, 600, 549 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.0 - 2.3 (m, 2H), 2.6 - 2.85 (m, 2H), 5.35 (s, 1-,5-H), 6.54 (s, 2 OCH₃), 6.60 (s, 2-,4-H), 7.05 (s, 6-,7-H), 7.61 (s, CH₃).-

C₁₇H₁₉NO₇S (381.4) Ber. C 53.54 H 5.02 N 3.67

Gef. C 53.74 H 5.18 N 3.80

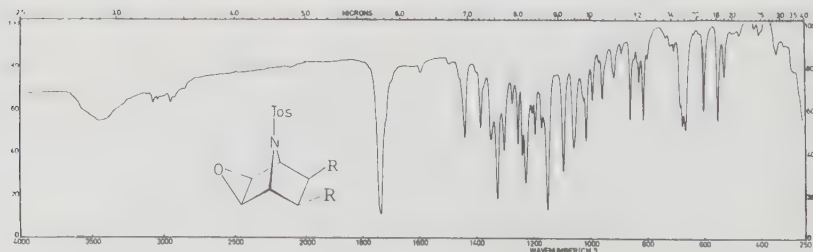


Abb. 35. IR-Spektrum von **58** (KBr)

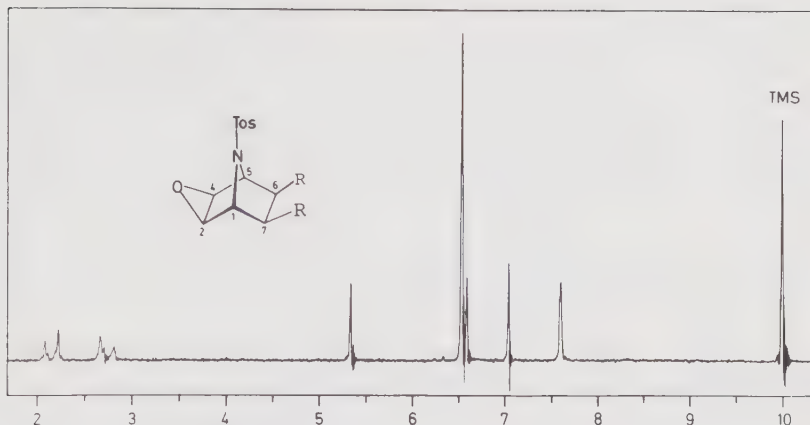


Abb. 36. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **58** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

8-(*p*-Toluolsulfonyl)-3-oxa-8-aza-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-6-*exo*-7-*endo*-dicarbonsäure (**59**):

Die Suspension von 12.0 g (31.5 mmol) **58** in 500 ml 2.5 M KOH in Methanol/Wasser (1:1) wird bei 25 °C gerührt, wobei sich innerhalb 1 h alles löst. Nach weiteren 4 h säuert man die Lösung mit konz. Salzsäure an ($\approx \text{pH } 2$) und extrahiert fünfmal mit Ether. Der nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert: 10.1 g (91 %) farblose Nadeln, Schmp. 215 °C.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 274 (433), 268 (sh, 557), 263 (700), 230 nm (12570).-

IR (KBr): 3400 (OH), 2900 (OH), 2600 (OH), 1790, 1700 (C=O), 1593, 1420, 1335 (SO_2), 1315, 1290, 1258, 1205, 1155 (SO_2), 1101, 1043, 1015, 865, 806, 704, 672, 577, 535 cm^{-1} .-

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = 2.2 - 2.5$ (m, 2H), 2.55 - 2.85 (m, 2H), 5.44 (s, 5-H), 5.48 (d, 1-H), 6.32 (d, 2(4-)-H), 6.48 (d, 4(2-)-H), 6.58 (dd, 7-H), 7.04 (d, 6-H), 7.66 (s, CH_3); $J_{1,7} = 4.8$, $J_{2,4} = 3.0$, $J_{6,7} = 4.8$ Hz.-

$C_{15}H_{13}NO_7S$ (351.3) Ber. 51.28 H 3.73 N 3.99
Gef. 51.08 H 3.94 N 4.24

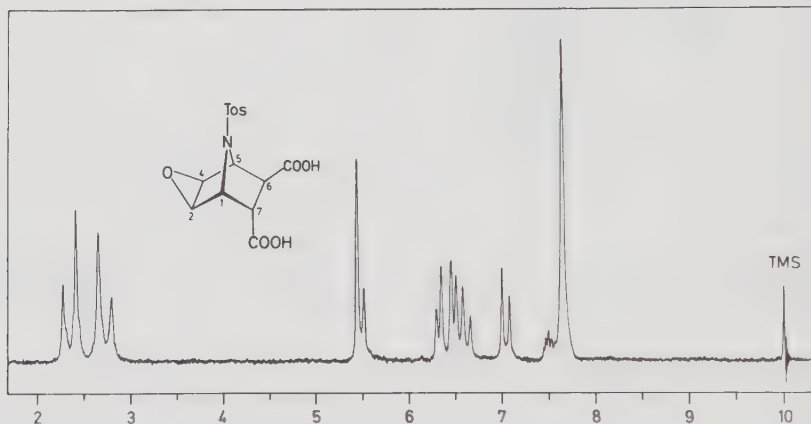


Abb. 37. ^1H -NMR-Spektrum ($[D_6]DMSO$) von **59**

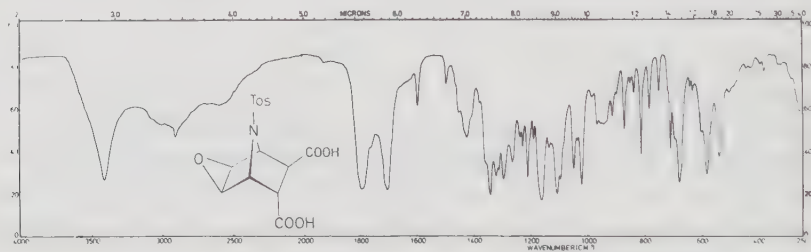


Abb. 38. IR-Spektrum von **59** (KBr)

8-(*p*-Toluolsulfonyl)-3-oxa-8-aza-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**60**):

Die gerührte Lösung von 5.3 g (15 mmol) **59** in einer Mischung von 265 ml Pyridin, 30 ml dest. Wasser und 4 ml Triethylamin wird bei 20 - 25 °C 48 h mit einer Platinspiralkathode (Drahtdurchmesser: 1 mm, Höhe: 5 cm) und einer zylinderförmig um die Kathode angeordneten Platinnetzanode (Länge: 10 cm, Höhe: 5 cm, Drahtdurchmesser: 0.1 mm, Maschenzahl: 15/cm) elektrolysiert (80 V), wobei die

Stromstärke von 500 mA auf ca. 80 mA abfällt. Nach Entfernen des Pyridin/Wasser/Triethylamin-Gemisches im Vakuum nimmt man den Rückstand in wenig CH_2Cl_2 /Aceton (1:1) auf und filtriert die Lösung über eine Kieselgelsäule (40/5 cm, 270 g, Methylenchlorid/Aceton 9:1): 1.51 g (38 %, nicht optimiert; Rest: Polymere) farblose Kristalle, Schmp. 145 °C (Methanol).

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 275 (sh, 290), 270 (sh, 400), 264 (560), 257 (sh, 660), 230 nm (11560).-

IR (KBr): 3085, 3040, 2915, 2845 (C-H), 1593 (C=C), 1330 (SO_2), 1312, 1282, 1155 (SO_2), 1088, 1062, 895, 845, 810, 796, 785, 656, 600, 539, 514 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 2.2 - 2.45 (m, 2H), 2.6 - 2.85 (m, 2H), 3.56 (m, 6-,7-H), 5.30 (m, 1-,5-H), 6.49 (s, 2-,4-H), 7.60 (br.s, CH_3).-

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (263.3) Ber. C 59.30 H 4.98 N 5.32
Gef. C 59.09 H 5.05 N 5.09

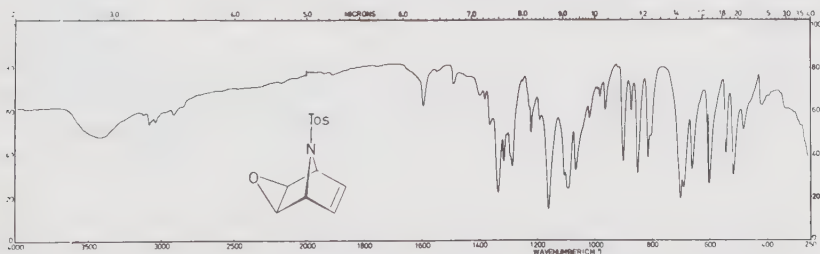


Abb. 39. IR-Spektrum von **60** (KBr)

Versuche zur Desoxygenierung von **60** mit Triphenylphosphinselenid und 3-Methyl-benzthiazol-selenon-(2):

Die Lösung von 263 mg (1.0 mmol) **60** und 156 mg (1.0 mmol) Triphenylphosphinselenid (oder 228 mg (1.0 mmol) 3-Methyl-benzthiazol-selenon-(2)¹³⁰) in 20 ml Methylenchlorid wird nach Zusatz von 114 mg (1.0 mmol) Trifluoressigsäure 1 - 2 h bei 0 °C gerührt.

Die klare Lösung (bei positiver Reaktion muß Selen ausfallen) enthält kein **27a** (DC-Vergleich mit in Kap. 2.2.3 erhaltenem Produkt), jedoch neben unumgesetztem Reagenz ein Gemisch mehrerer, nicht aufgeklärter Produkte (mind. 5). Bei Verwendung katalytischer Mengen Säure ist bei Raumtemperatur kein Umsatz zu beobachten. In siedendem Dichlorethan (84 °C) verschwindet das Ausgangsprodukt, ohne daß Selen oder **27a** auftritt. Auch hier ist das komplexe Produktgemisch nicht aufgeklärt.

Versuche zur Desoxygenierung von **60** mit Titan⁰:

Zu einer bei Raumtemperatur gerührten Suspension von 308 mg (2.0 mmol) TiCl_3 in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man 235 mg (6 mmol) Kalium in kleinen Stücken zu und erhitzt 1 h rückfließend. Nach Zugabe von 526 mg (2.0 mmol) **60** und weiterem 12stünd. rückfließenden Erhitzen werden bei Raumtemperatur ca. 5 ml Ethanol zugesetzt. Der nach Abfiltrieren der Salze und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand besteht nur aus Polymermaterial.

Auch in Versuchen mit Eisen⁰ 54j), Chrom⁰ 54d), Kupfer/Zink^{54f)}, und $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ ^{54i,k)} nach Literaturvorschriften wurden ebenfalls ausschließlich polymere Reaktionsprodukte erhalten.

3,4-Dichlor-1-(p-toluolsulfonyl)pyrrol (**66**):

Zu der bei 30 °C - 50 °C gerührten Suspension von 16.5 g (0.42 mol) Kalium in 300 ml wasserfreiem Toluol tropft man eine Lösung von 54.4 g (0.40 mol) 3,4-Dichlorpyrrol⁶²⁾ in 200 ml wasserfreiem Toluol und steigert die Temperatur langsam auf 100 °C (Kaliumsalz fällt aus). Nach 2 h gibt man zu der auf 80 °C gekühlten Reaktionsmischung 85 g (0.45 mol) Tosylchlorid in 300 ml wasserfreiem Toluol und rührt weitere 2 h bei 100 °C. Nach Abkühlen saugt man KCl ab und entfernt das Lösungsmittel. Aus der über eine kurze Kieselgelsäule (10/5 cm, 70 g) filtrierten methanolischen Lösung (800 ml) des Rückstandes kristallisieren bei 0 °C 79 g (68 %) farbloser Schuppen, Schmp. 137 °C.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 275 (sh, 1500), 245 (12980), 227 (12640),
222 nm (12150).-

IR (KBr): 3130 (C-H), 1588 (C=C), 1367 (SO₂), 1258, 1165 (SO₂),
1060, 996, 780, 698, 673, 617, 580, 549, 529 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.1 - 2.35 (m, 2H), 2.55 - 2.75 (m, 2H), 2.86
(s, 2-H), 7.58 (s, CH₃).-

C₁₁H₉Cl₂NO₂S (290.2) Ber. C 45.53 H 3.13 Cl 24.44 N 4.83
Gef. C 45.34 H 3.25 Cl 24.55 N 4.81

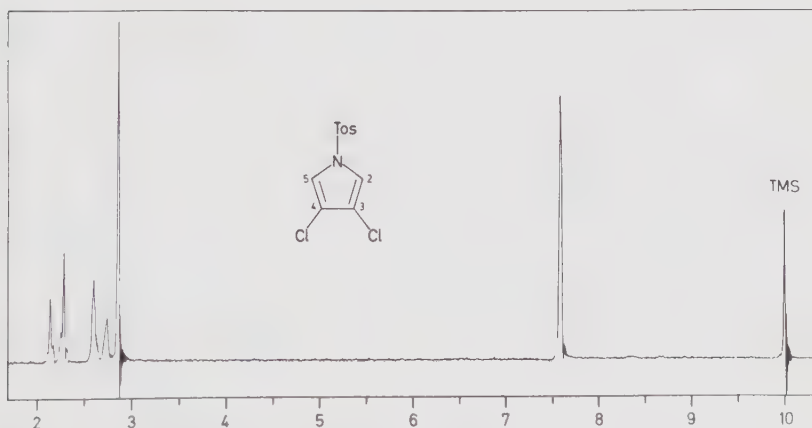


Abb. 40. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **66**

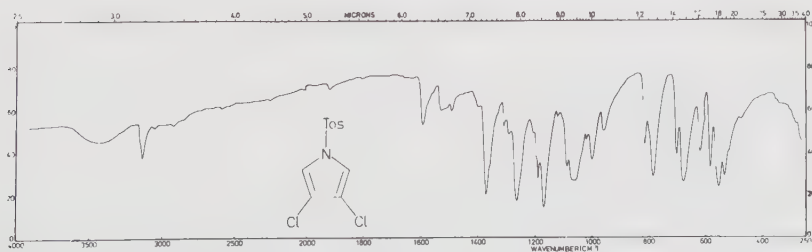


Abb. 41. IR-Spektrum von **66** (KBr)

5,6-Dichlor-7-(p-toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**67**):

Die Lösung von 79.0 g (0.27 mol) **66** in 400 g (2.8 mol) ADM wird 100 min bei 140 °C gehalten; man entfernt überschüssiges ADM im Vakuum, nimmt den Rückstand in 700 ml Methanol auf und beläßt bei 0 °C zur Kristallisation. Wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol liefert 96.0 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 122 °C.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 310 (sh, 342), 274 (sh, 1180), 228 nm (20470); Absorptionsbeginn bei ca. 380 nm.-

IR (KBr): 3020, 2945, 2845 (C-H), 1701 (C=O), 1626, 1593 (C=C), 1435, 1350 (SO₂), 1302, 1166 (SO₂), 1098, 1083, 995, 808, 757, 725, 689, 656, 584, 563 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.2 - 2.45 (m, 2H), 2.55 - 2.8 (m, 2H), 4.69 (s, 1-,4-H), 6.18 (s, 2 OCH₃), 7.57 (s, CH₃).-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 161.4 (CO), 150.7 (C-2,-3), 144.9 (C-p), 140.2 (C-5,-6), 134.4 (C-s), 130.2 (C-m), 128.5 (C-o), 74.6 (C-1,-4), 52.8 (OCH₃), 21.6 ppm (CH₃).-

C ₁₇ H ₁₅ Cl ₂ NO ₆ S (432.3)	Ber. C 47.24	H 3.50	Cl 16.40	N 3.24
	Gef. C 47.27	H 3.60	Cl 16.62	N 3.33

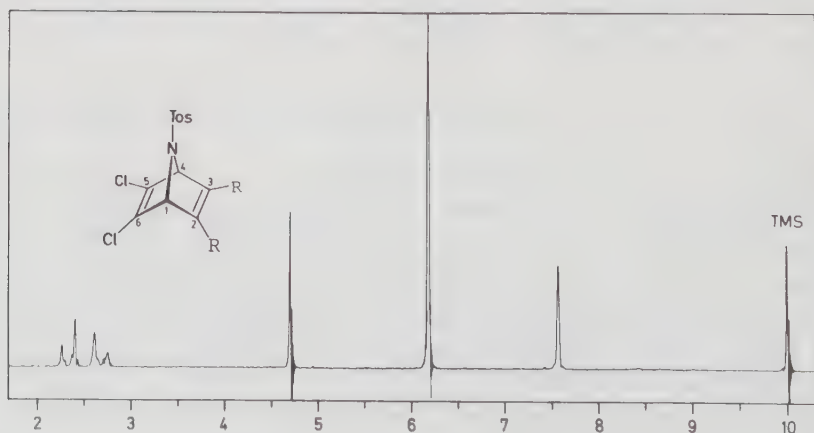


Abb. 42. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **67** (R = COOCH₃)

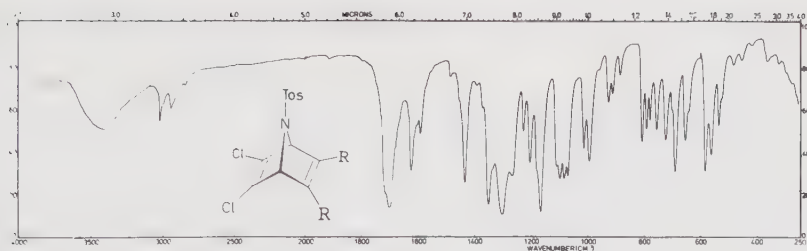


Abb. 43. IR-Spektrum von **67** (KBr)

5,6-Dichlor-7-(*p*-toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-*endo*, 3-*endo*-dicarbonsäure-dimethylester (**71**):

Die über 10.0 g Raney-Nickel bei 25 °C geschüttelte Lösung von 48.0 g (0.11 mmol) **67** in 1.8 l wasserfreiem Methanol absorbiert innerhalb von 6 h ca. 3.2 - 3.7 l Wasserstoff. Nach Abtrennen des Katalysators und Einengen des Lösungsmittels auf 400 ml kristallisieren 26.0 g (54 %) farblose Nadeln, Schmp. 159 °C. Aus der auf ca. 150 ml eingedampften Mutterlauge kristallisieren ca. 14 g (etwa 35 %) eines Gemisches aus **69**⁵³⁾ und **70**⁵⁴⁾, auf dessen Trennung verzichtet wurde.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 276 (sh, 400), 265 (715), 231 nm (15840).-

IR (KBr): 3065, 3010, 2950, 2845 (C-H), 1738, 1722 (C=O), 1611, 1591 (C=C), 1436, 1347 (SO₂), 1204, 1158 (SO₂), 1087, 910, 810, 727, 679, 606, 526 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.2 - 2.45 (m, 2H), 2.55 - 2.8 (m, 2H), 5.23 (m, 1-,4-H), 6.18 (m, 2-,3-H), 6.35 (s, 2 OCH₃), 7.56 (s, CH₃).-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.6 (CO), 144.6 (C-*p*), 134.9 (C-*s*), 132.8 (C-5,-6), 130.2 (C-*m*), 128.3 (C-*o*), 68.9 (C-1,-4), 52.2 (OCH₃), 48.2 (C-2,-3), 21.6 ppm (CH₃).-

C ₁₇ H ₁₇ Cl ₂ NO ₆ S (434.3)	Ber.	C 47.02	H 3.95	Cl 16.33
	Gef.	C 47.21	H 4.04	Cl 16.37

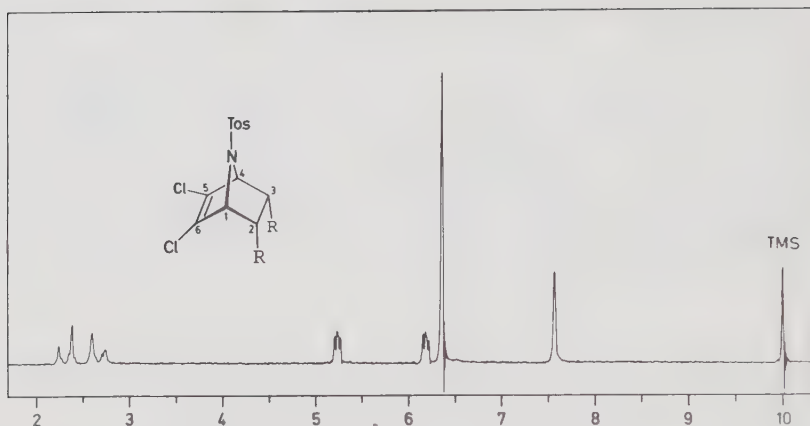


Abb. 44. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **71** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

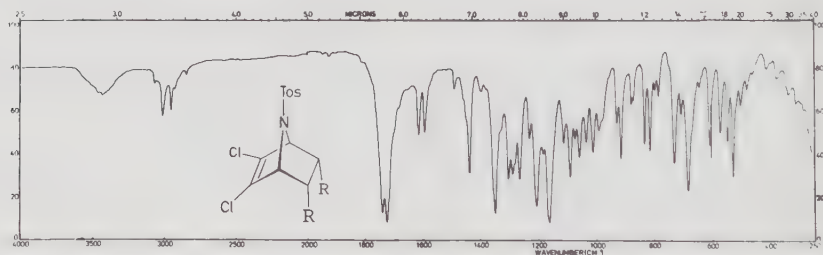


Abb. 45. IR-Spektrum von **71** (KBr)

5,6-Dichlor-7-(p-toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo,3-exo-dicarbonsäure (**72**):

Die Suspension von 26.0 g (600 mmol) **71** in 1 l 2.5 M KOH in Methanol/Wasser (1:1) wird bei Raumtemperatur 4 h gerührt (nach ca. 1 h entsteht eine klare Lösung) und anschließend konz. Salzsäure angesäuert ($\approx \text{pH } 2$). Nach Extrahieren mit Ether (sechsmal 200 ml) und Abdampfen des getrockneten Lösungsmittels wird der Rückstand aus dest. Wasser umkristallisiert: 21.9 g (90 %) farblose Kristalle, Schmp. 181°C unter Zersetzung.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 276 (450), 270 (\text{sh}, 590), 265 (710), 231 \text{ nm} (14500).$ -

IR (KBr): 3400 (OH), 3035 (C-H), 2580 (OH), 1740, 1710 (C=O), 1608 (C=C), 1342 (SO_2), 1239, 1158 (SO_2), 1087, 807, 710, 691, 527 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$): $\tau = 2.25 - 2.35$ (m, 2H), 2.55 - 2.65 (m, 2H), 5.03 (d, 4-H), 5.04 (dd, 1-H), 6.11 (dd, 2-H), 6.86 (d, 3-H), 7.59 (s, CH_3); $J_{1,2} = 4.0$, $J_{2,3} = 4.0 \text{ Hz}$.-

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_5$ (406.2) Ber. C 44.35 H 3.23 Cl 17.45 N 3.45
Gef. C 44.48 H 3.42 Cl 17.60 N 3.21

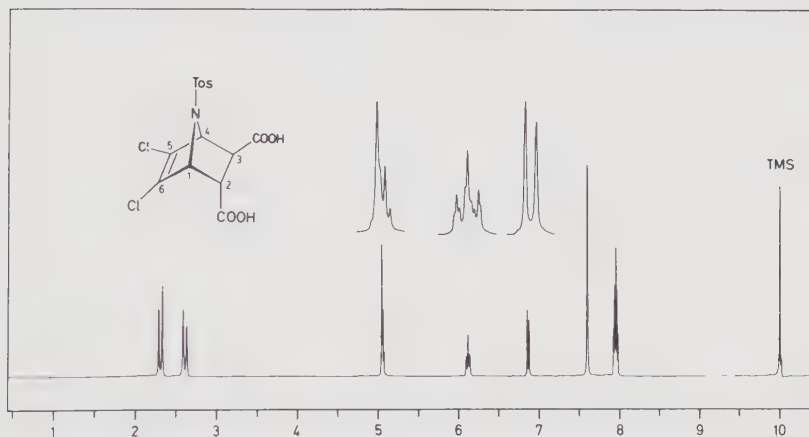


Abb. 46. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (180 MHz, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$) von **72**

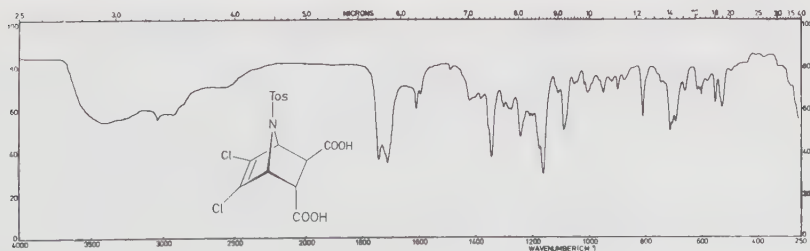


Abb. 47. IR-Spektrum von **72** (KBr)

2,3-Dichlor-7-(*p*-toluolsulfonyl)-7-azabicyclo 2.2.1 hepta-2,5-dien (**73**):

Die gerührte Lösung von 6.1 g (15 mmol) **72** in einer Mischung von 265 ml Pyridin, 30 ml dest. Wasser und 4 ml Triethylamin wird bei 20 °C - 25 °C 48 h lang zwischen den bei der Darstellung von **60** beschriebenen Platinelektroden mit 80 V elektrolysiert. Nachdem die Stromstärke von 500 mA auf ca. 80 mA abgesunken ist, verdünnt man mit 600 ml Wasser und extrahiert die Mischung zehnmal mit Ether. Der nach Trocknen und Abdestillieren des Ether/Pyridin-Gemisches verbleibende Rückstand wird über eine Kieselgelsäule (40/5 cm, 270 g, CH₂Cl₂/Aceton 9:1) filtriert, wobei man vor restlichem Pyridin ein Öl eluiert, das mit wenig Methanol vermischt bei -20 °C kristallisiert: 1.75 g (37 %, nicht optimiert; Rest: Polymere) farblose, lange Nadeln, Schmp. 160 °C.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 276 (sh, 1600), 266 (2050), 230 nm (18400); Absorptionsbeginn bei ca. 310 nm.-

IR (KBr): 3110, 3055, 3025, 2920, 2845 (C-H), 1608, 1592 (C=C), 1345 (SO₂), 1265, 1153 (SO₂), 1084, 986, 752, 676, 600, 547 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.2 - 2.45 (m, 2H), 2.55 - 2.8 (m, 2H), 2.83 (m, 5-,6-H), 5.02 (m, 1-,4-H), 7.57 (s, CH₃).-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 144.1 (C-*p*), 142.8 (C-5,-6), 140.3 (C-2,-3), 135.1 (C-*s*), 130.0 (C-*m*), 128.5 (C-*o*), 72.1 (C-1,-4), 21.6 ppm (CH₃).-

C₁₃H₁₁Cl₂NO₂S (316.2)

Ber. C 49.38 H 3.51 Cl 22.42 N 4.43 S 10.14

Gef. C 49.38 H 3.68 Cl 22.61 N 4.24 S 10.24

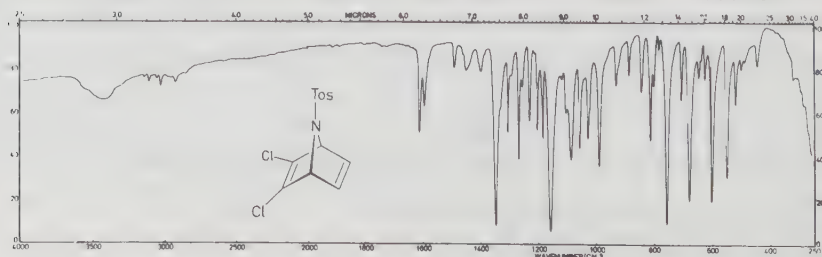


Abb. 48. IR-Spektrum von **73** (KBr)

Versuche zur Enthalogenierung von **73**:

Versuch mit Na/t-Butanol/THF:

Die Lösung von 632 mg (2 mmol) **73** und 300 mg (4 mmol) t-Butanol in 10 ml wasserfreiem THF wird mit 280 mg (12 mmol) Natrium (oder 85 mg Lithium) in kleinen Stückchen versetzt und 4 - 20 h rückfließend erhitzt. Nach Entfernen des unumgesetzten Metalls isoliert man **73** quantitativ zurück.

Versuch mit (n-Butyl)₃SnH:

Die Mischung von 316 mg (1 mmol) **73** und 7.30 g (25 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid^{61a)} wird 5 - 40 h lang auf 120 °C - 140 °C gehalten. Nach destillativer Entfernung des Hydrids findet man im Rückstand neben dessen Zersetzungsprodukten das Ausgangsprodukt quantitativ wieder.

Weitere Versuche:

Weitere Versuche mit Cr(ClO₄)₂^{54d)}, CuJ/LiAlH(OCH₃)₃ in THF^{61c)}, Fe(CO)₅ in Dibutylether^{61b)} und Natrium in fl. Ammoniak wurden nach allgemeinen Literaturvorschriften durchgeführt. In keinem Fall konnten monomere Folgeprodukte von **73** identifiziert oder isoliert werden.

7-(p-Toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hept-2-en-2,3,5-*exo*,6-*exo*-tetracarbonsäure-tetramethylester (**81**):

In einem 300-ml-Autoklaven (V4A-Stahl) werden unter kräftigem Rühren zu 70 ml wasserfreiem Methanol nacheinander 22 g (100 mmol) Kupfer(II)bromid (oder 13.5 g Kupfer(II)chlorid), 20 ml Methanol, 20 g (55 mmol) Dien **44**, 20 ml Methanol, 0.6 g (4.5 mmol) PdCl₂ und 20 ml Methanol zugegeben und unter konstantem Druck von 3 bar Kohlenmonoxid bei 20 °C 8 h lang weitergerührt. Nach Entspannen verdünnt man die Reaktionsmischung mit 1 l Methylenchlorid, wäscht mit Wasser bis kein Cu²⁺ mehr nachweisbar ist und kristallisiert den nach Trocknen (Na₂SO₄), Abfiltrieren (Trockenmittel und Palladium) und Entfernen des Lösungsmittel verbleibenden Rückstand aus Methanol um: 23.4 g (88 %), Schmp. 155 °C.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 227 nm (18130).-

IR (KBr): 3030, 3010, 2955, 2845 (C-H), 1731 (C=O), 1700, 1635, 1594 (C=C), 1434, 1350, 1335, 1270, 1245, 1218, 1203, 1174, 1164, 1088, 1026, 815, 684, 603 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 2.2 - 2.45 (m, 2H), 2.65 - 2.9 (m, 2H), 4.85 (s, 1-,4-H), 6.26 (s, 2 OCH_3), 6.38 (s, 2 OCH_3), 7.08 (s, 5-,6-H), 7.62 (s, CH_3).-

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_{10}\text{S}$ (481.5) Ber. C 52.39 H 4.81 N 2.91
Gef. C 52.34 H 4.89 N 2.68

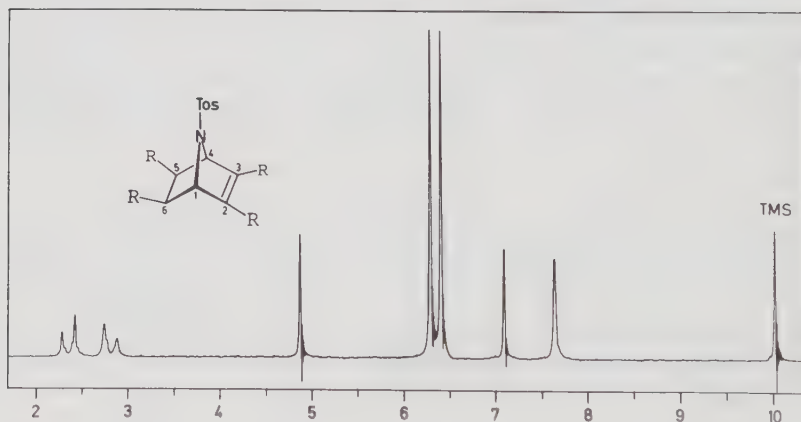


Abb. 49. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **81** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

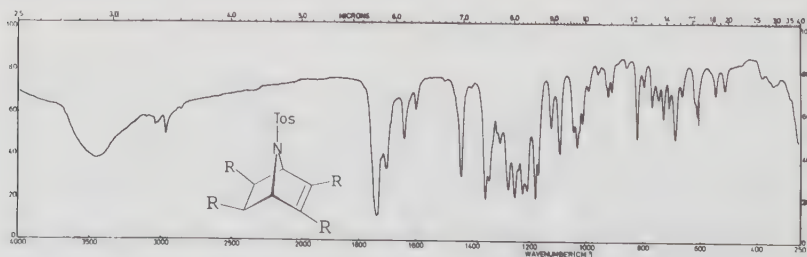


Abb. 50. IR-Spektrum von **63** (KBr)

7-(*p*-Toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]heptan-2-*exo*,3-*exo*,5-*exo*,6-*exo*-tetracarbonsäure-tetramethylester (**82**) und
7-(*p*-Toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]heptan-2-*exo*,3-*exo*,5-*endo*,6-*endo*-tetracarbonsäure-tetramethylester (**83**):

Die Lösung von 23.1 g (48 mmol) **81** in 700 ml wasserfreiem Essigsäureethylester wird bei einem Druck von 100 bar Wasserstoff 48 h lang über 5.0 g Raney-Nickel bei 50 °C geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators entfernt man das Lösungsmittel, wonach ein kristallines Gemisch von **82** und **83** zurückbleibt (es kann ohne weitere Reinigung in die nachfolgende Reaktion eingesetzt werden): das aus Methanol umkristallisiert 12.2 g (53 %) **82** (Schmp. 155 °C) liefert.

In der Mutterlauge verbleibt ein Gemisch von **83** und restlichem **82**, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel, 60/5 cm, 400 g, Methylenchlorid/Aceton 9:1) getrennt werden kann. Die erste Fraktion ergibt 7.30 g (32 %) **83** (aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 134 °C), die zweite Fraktion weitere 1.30 g (6 %) **82** (Gesamtausbeute 59 %).

82:

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 232 nm (12500).-

IR (KBr): 3025, 2950, 2840 (C-H), 1728 (C=O), 1595, 1430, 1336 (SO₂), 1292, 1230, 1212, 1194, 1150 (SO₂), 1086, 1067, 1035, 943, 822, 705, 675, 595, 545 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.05 - 2.35 (m, 2H), 2.65 - 2.9 (m, 2H), 4.98 (s, 1-,4-H), 6.44 (s, 4 OCH₃), 6.98 (s, 2-,3-,5-,6-H), 7.61 (s, CH₃).-

C₂₁H₂₅NO₁₀S (483.5) Ber. C 52.17 H 5.21 N 2.90
Gef. C 51.97 H 5.33 N 2.73

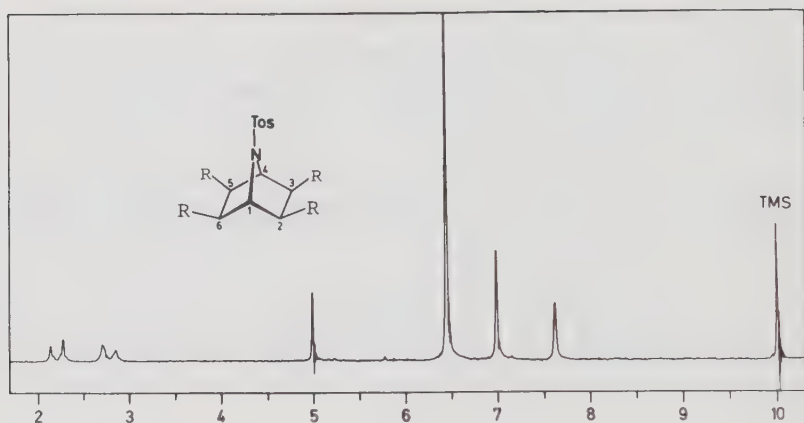


Abb. 51. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **82** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

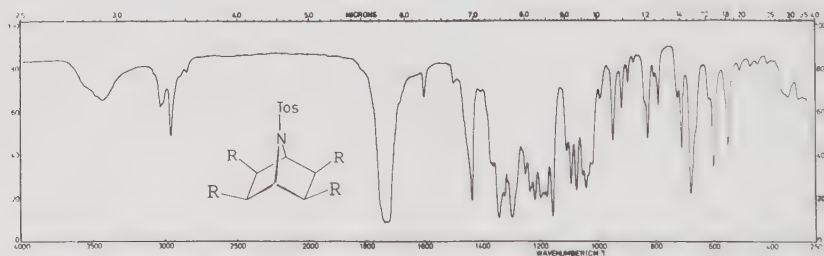


Abb. 52. IR-Spektrum von **82** (KBr)

83:

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 274 (446), 268 (sh, 536), 263 (674), 256 (sh, 733), 230 nm (13500).-

IR (KBr): 2990, 2940, 2835 (C-H), 1720 (C=O), 1589, 1425, 1308, 1290, 1220, 1200, 1157, 1148, 1090, 1055, 1028, 1002, 929, 802, 671 cm^{-1} .-

^1H -NMR (CDCl_3): τ = 2.0 - 2.3 (m, 2H), 2.6 - 2.85 (m, 2H), 5.37 (m, 1-,4-H), 6.20 (m, 5-,6-H), 6.30 (s, OCH_3), 6.38 (s, 2-,3-H), 6.48 (s, 2 OCH_3), 7.58 (s, CH_3).-

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_{10}\text{S}$ (483.5) Ber. C 52.17 H 5.21 N 2.90
Gef. C 52.16 H 5.29 N 2.78

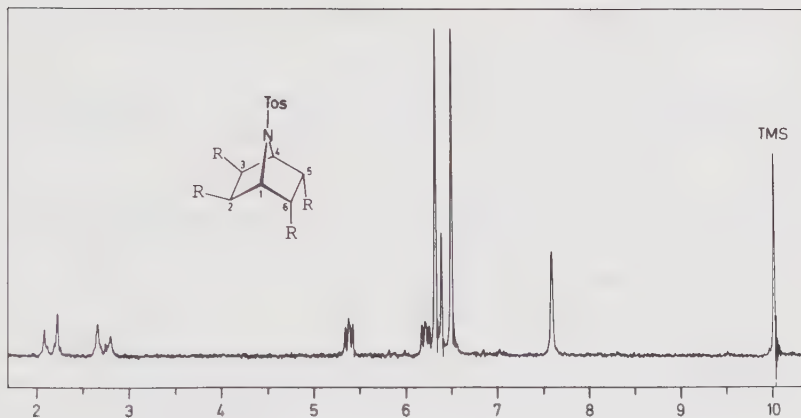


Abb. 53. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **83** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

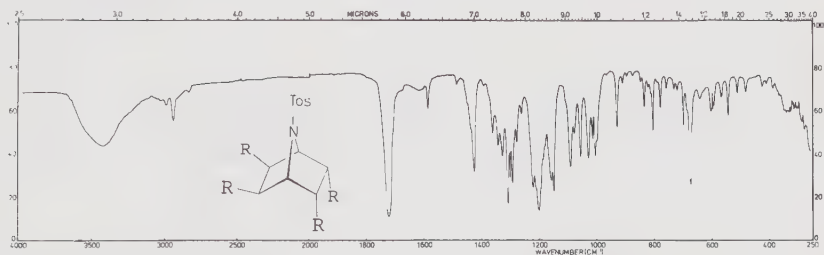


Abb. 54. IR-Spektrum von **83** (KBr)

7-(*p*-Toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]heptan-2-*exo*,3-*endo*,5-*exo*,6-*endo*-tetracarbonsäure (**84**):

Die Suspension von 23.2 g (48 mmol) des Gemisches von **82** und **83** in 1 l 2.5 M KOH in Methanol/Wasser (1:1) wird bei 25 °C 16 h lang gerührt, wobei nach ca. 3 h eine klare Lösung entsteht. Anschließend säuert man mit konz. Salzsäure an ($\approx$ pH 2), extrahiert mehrmals mit Ether und erhält nach Trocknen (Na_2SO_4) und Entfernen des Lösungsmittels einen farblosen Rückstand, der aus Wasser umkristallisiert wird: 17.5 g (85 %) lange Nadeln, Schmp. 285 °C (Zers.).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 274 (390), 268 (\text{sh}, 480), 263 (620), 256 (700), 230 \text{ nm} (12200).$ -

IR (KBr): 3470 (OH), 1726, 1698 (C=O), 1422, 1325 (SO₂), 1273, 1233, 1214, 1153 (SO₂), 1111, 1051, 923, 805, 703, 681 cm⁻¹.-

¹H-NMR (180 MHz, [D₆]DMSO): $\tau = 2.25 - 2.4$ (m, 2H), 2.55 - 2.7 (m, 2H), 5.42 (d, 1-,4-H), 6.51 (dd, 2-,5-H), 7.10 (d, 3-,6-H), 7.62 (s, CH₃); $J_{1,2} = J_{4,5} = 4.8, J_{1,6} = J_{3,4} = 0, J_{2,3} = J_{5,6} = 5.8 \text{ Hz.}$ -

C₁₇H₁₇NO₁₀S (427.4) Ber. C 47.78 H 4.01 N 3.28
Gef. C 47.53 H 3.92 N 3.17

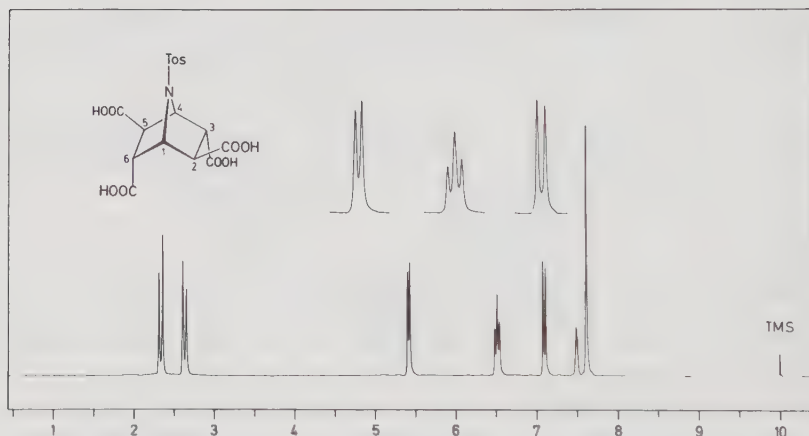


Abb. 55. ¹H-NMR-Spektrum (180 MHz, [D₆]DMSO) von **84**

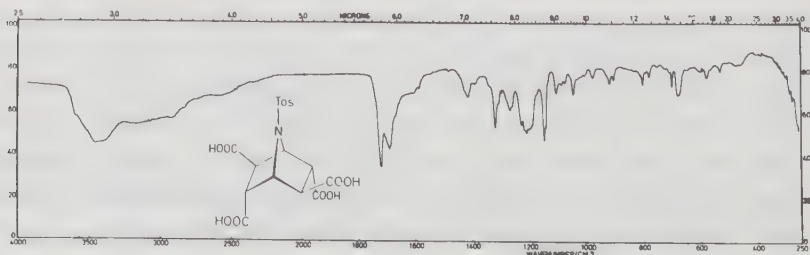


Abb. 56. IR-Spektrum von **84** (KBr)

7-(p-Toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**27a**):

Die gerührte Lösung von 6.4 g (15 mmol) **84** in einer Mischung von 265 g Pyridin, 30 ml dest. Wasser und 4 ml Triethylamin wird bei 20 °C - 25 °C 48 h lang mit einer zylinderförmig um die Kathode angeordneten Platinelektrode (Zylinderdurchmesser: 3.5 cm, Höhe: 5 cm, Drahtdurchmesser: 0.1 mm, Maschenzahl: 15/cm) elektrolysiert (80 V), wobei die Stromstärke von 850 mA auf ca. 80 mA abfällt. Danach verdünnt man mit 600 ml Wasser und extrahiert die Mischung zehnmal mit ca. 100 - 150 ml Ether. Der nach Abdestillieren des Ether/Pyridin-Gemisches verbleibende Rückstand wird über eine kurze Kieselgelsäule (40/5 cm, 270 g, Benzol/Essigester 7:3) filtriert, wobei man vor restlichem Pyridin ein langsam kristallisierendes Öl eluiert: 480 mg (13 %, nicht optimiert) farblose Rhomben, Schmp. 129 °C (Ether).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 276 (sh, 354), 271 (sh, 504), 265 (853), 230 nm (13900).-

IR (KBr): 3080, 3055, 3020, 2920 (C-H), 1588 (C=C), 1483, 1328 (SO₂), 1298, 1278, 1150 (SO₂), 1080, 1022, 1011, 930, 878, 815, 724, 684, 590, 532 cm⁻¹.-

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.3 - 2.55 (m, 2H), 2.65 - 2.9 (m, 2H), 3.24 (m, 2-,3-,5-,6-H), 4.86 (m, 1-,4-H), 7.61 (s, CH₃).-

¹³C-NMR (45.3 MHz, CDCl₃): δ = 143.5 (d, C-2,-3,-5,-6), 143.3 (s, C-p), 135.5 (s, C-s), 129.8 (d, C-m), 128.1 (d, C-o), 67.2 (d, C-1,-4), 21.3 ppm (q, CH₃); $J_{C-2,H}$ = $J_{C-3,H}$ = $J_{C-5,H}$ = $J_{C-6,H}$ = 182, $J_{C-1,H}$ = $J_{C-4,H}$ = 164 Hz.-

C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S (247.3)	Ber.	C 63.14	H 5.30	N 5.66
	Gef.	C 63.17	H 5.22	N 5.64

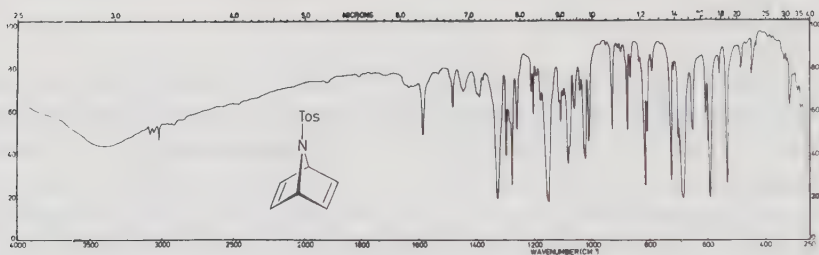


Abb. 57. IR-Spektrum von **27a** (KBr)

3-(p-Toluolsulfonyl)-3-azatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan
(**28a**):

Die Lösung von 742 mg (3 mmol) **27a** in 300 ml wasserfreiem Aceton wird 3 h lang bei -40 °C belichtet (Pyrex-Filter). Nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels (Vakuum; Temperatur nicht über 25 °C) wird der Rückstand in wenig Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von ca. 70 ml Ether bei -35 °C kristallisiert: 700 mg (94 %), Schmp. (bei schnellem Aufheizen) 125 °C (Zers.) (bei langsamem Aufheizen: Gelbfärbung, Schmp. 169 °C (Zers.)).

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 274 (590), 268 (sh, 790), 263 (sh, 1030), 228 nm (10900).-

IR (KBr): 3080, 3060, 2910, 2845 (C-H), 1594 (C=C), 1340 (SO₂), 1360, 1300, 1230, 1157 (SO₂), 1095, 1010, 937, 809, 770, 690, 589, 533 cm⁻¹.-

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 2.25 - 2.4 (m, 2H), 2.7 - 2.85 (m, 2H), 6.42 (m, 2-,4-H), 7.58 (s, CH₃), 8.40 (m, 1-,5-,6-,7-H).-

¹³C-NMR (45.3 MHz, CDCl₃): δ = 144.1 (C-p), 130.2 (C-s), 129.0 (C-m und C-o), 44.8 (C-1,-4), 21.7 (CH₃), 15.6 ppm (C-1,-5,-6,-7).-

C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S (247.3)	Ber.	C 63.14	H 5.30	N 5.66
	Gef.	C 63.12	H 5.20	N 5.61

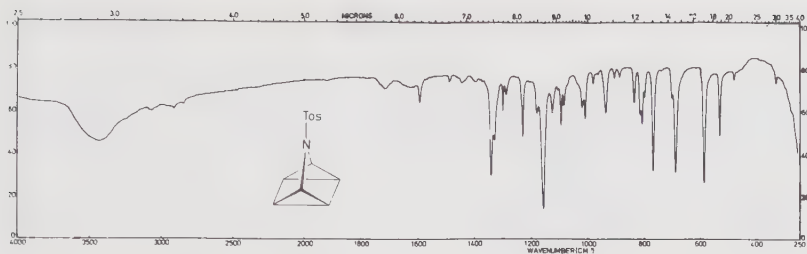


Abb. 58. IR-Spektrum von **28a** (KBr)

Versuch zur Enttosylierung von **27a** mit Natrium in fl. Ammoniak:

Die Lösung von 247 mg (1.0 mmol) **27a** in 10 ml wasserfreiem Ether und 20 ml wasserfreiem flüssigen Ammoniak wird bei -78°C portionsweise mit blanken Natriumstückchen versetzt (ca. 6 Äquivalente), bis die blaue Farbe mindestens 1 min lang bestehen bleibt. Nach Erwärmen der Lösung und Abdampfen des Ammoniaks gibt man 30 ml Wasser hinzu und extrahiert mehrmals mit Ether. Nach vorsichtigem Entfernen des Ethers verbleiben ca. 10 mg (10 %) eines Produktgemisches, dessen Roh- ^1H -NMR-Spektrum die Anwesenheit von **10**, **86**, **87**, **89** oder Anilin ausschließt.

Enttosylierung mit Natriumnaphthalin:

Zu der bei -78°C gerührten Lösung von 494 mg (2.0 mmol) **27a** in 50 ml wasserfreiem THF tropft man langsam soviel einer Lösung von Natriumnaphthalin (hergestellt aus 1.1 g Natrium und 6.4 g Naphthalin in 50 ml THF⁷²) zu, bis die grüne Farbe bestehen bleibt (ca. 6 Äquivalente). Nach 30 min gibt man bei 0°C 60 ml Wasser dazu und extrahiert mehrmals mit Methylenchlorid. Nach Trocknen (MgCO_3) und vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein Rückstand bestehend aus viel Naphthalin (2.8 - 3.1 g) und ca. 50 - 70 mg (30 - 40 %) (durch ^1H -NMR-Integration bestimmt) **10**, das sich beim Versuch der chromatographischen Isolierung (an Kieselgel oder Aluminiumoxid bas., neutr. oder sauer) zersetzt. Bei der Kurzwegdestillation (25 mbar, Badtemperatur 50°C) gehen **10** und der C_{10} -Kohlenwasserstoff gemeinsam über.

^1H -NMR (CCl_4) von **10** (im Gemisch mit Naphthalin): $\tau = 3.2$ ("t", 2-,3-,5-,6-H).-

Reaktion von **10** mit verd. Salzsäure:

Die oben erhaltene Reaktionslösung (Methylenchloridextrakt) wird dreimal mit je 10 ml verd. Salzsäure extrahiert, wonach die mit KOH versetzte wäßrige Phase (stark alkalisch) mit Methylenchlorid extrahiert wird. Nach Trocknen und vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 50 mg (27 % bezogen auf **27a**) Anilin.

Reaktion von **10** mit Tosylchlorid:

Zu der auf 0 °C gekühlten, oben erhaltenen Lösung (gut getrockneter Methylenchloridextrakt mit ca. 50 - 70 mg (0.5 - 0.7 mmol) **10**) gibt man unter Rühren ca. 1 ml wasserfreies Pyridin und 210 mg (1.1 mmol) Tosylchlorid zu. Nach 12 h entfernt man das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel (40/3 cm, 100 g, Benzol/Essigester 7:3). Nach vorauslaufendem Naphthalin (ca. 3.0 g) eluiert man in der 2. Fraktion 160 mg (32 % bezogen auf eingesetztes **27a**) **27a**.

Versuch zur Enttosylierung von **28a**:

28a (247 mg (1.0 mmol)) wird wie bei **27a** beschrieben mit Natrium in fl. NH_3 behandelt. Nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur isoliert man 18 mg (19 %) **89**⁷¹⁾ (Rest: Polymere).

Thermolyse von **9**:

Die Lösung von ca. 10 mg (0.1 mmol) **9** in 0.5 ml säurefreiem C_6D_6 wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen (6 mm Ø) auf 185 °C erhitzt. ¹H-NMR-spektroskopisch ist das Verschwinden von **9** und das gleichzeitige Auftreten von Furan (Ausbeute > 95 %, NMR-spektroskopisch ermittelt) zu beobachten.

Kinetik (C_6D_6 ; $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$): **9** → **14** + Acetylen
 $t_{1/2}$ (185 °C) = 100 min .

Reaktion von **9** mit Schwefelsäure:

Zu der bei 0 °C gerührten Lösung von 940 mg (10 mmol) **9** in 200 ml Methylenchlorid gibt man 50 mg (5 mol-%) H_2SO_4 und entfernt diese nach 12 h wieder extraktiv mit NaHCO_3 -Lösung. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels sind 850 mg (90 %) Phenol destillativ isolierbar.

Thermolyse von **27a**:

Die Lösung von 25 mg (0.1 mmol) **27a** in 0.5 ml säurefreiem C_6D_6 wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen (6 mm Ø) auf 185 °C erhitzt. Die Abnahme von **27a** und das Auftreten von **33a** sind ^1H -NMR-spektroskopisch zu verfolgen.

Die chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, 20/1 cm, 25 g, Benzol/Essigester 9:1) der nach 5 h beendeten Thermolyse liefert ca. 8 mg (35 %, Rest: Polymere) **33a**.

Kinetik (C_6D_6 ; $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$): **27a** → **33a** + Polymere
 $t_{1/2}$ (185 °C) = 40 min.

5-Oxatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (**99**):

Die Lösung von 940 mg (10 mmol) **9** in 14 g (100 mmol) ADM wird 2 h lang bei 100 °C gehalten. Nach Entfernen von überschüssigem ADM im Vakuum chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel (60/3 cm, 150 g, Benzol/Essigester 9:1), wobei man nach restlichem ADM ein farbloses Öl isoliert: Aus wenig Ether bei -20 °C 1.91 g (81 %) farblose Kristalle, Schmp. 48 °C.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 235 nm (7650).-

IR (KBr) 3005, 2980, 2935, 2830 (C-H), 1740 (C=O), 1605 (C=C),
1422, 1331, 1301, 1269, 1224, 1131, 1091, 1076, 1028,
970, 874, 790 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 5.33$ (ddt, 4-H), 5.81 (ddt, 6-H), 6.22 (s, 2 CH_3), 6.99 (ddd, 1-,7-H), 8.16 (ddd, 2-,3-H); $J_{1,2} = J_{3,7} = 1.2$, $J_{1,4} = J_{4,7} = 1.2$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.5$, $J_{2,4} = J_{3,4} = 3.5$, $J_{2,6} = J_{3,6} = 1.2$, $J_{4,6} = 0.8$ Hz.-

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (236.2) Ber. C 61.02 H 5.12
Gef. C 60.92 H 5.33

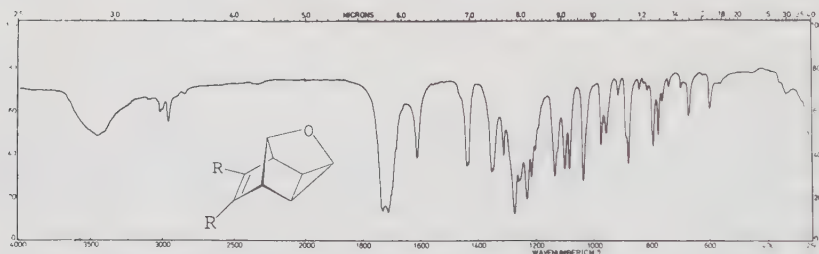


Abb. 59. IR-Spektrum von **99** (KBr)

5-(p-Toluolsulfonyl)-5-azatetracyclo[4.3.0.O^{2,4}.O^{3,7}]non-8-en-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (**101**):

Die Lösung von 25 mg (0.1 mmol) **27a** in 142 mg (1 mmol) ADM wird 7 h bei 100 °C gehalten. Nach Entfernen von überschüssigem ADM im Vakuum chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel (40/1.5 cm, 25 g, Benzol/Essigester 9:1), wobei man nach restlichem ADM ein Öl eluiert, das aus wenig Ether bei -30 °C kristallisiert: 32 mg (82 %) farblose Rhomben, Schmp. 135 °C.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 274 (sh, 2265), 263 (sh, 5010), 231 (17350).-

IR (KBr): 3075, 3050, 3015, 2995, 2980, 2940, 2835 (C-H), 1733, 1708, 1610, 1431, 1342, 1333 (SO_2), 1302, 1277, 1250, 1215, 1151 (SO_2), 1120, 1079, 1029, 953, 675, 589 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): $\tau = 2.2 - 2.3$ (m, 2H), 2.6 - 2.75 (m, 2H), 5.90 (dt, 4-H), 6.20 (m, 6-H), 6.27 (s, 2 OCH_3), 7.28 (ddd, 1-,7-H), 7.54 (s, CH_3), 8.13 (ddd, 2-,3-H); $J_{1,2} = J_{3,7} = 1.2$, $J_{1,4} = J_{4,7} = 1.2$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.5$, $J_{2,4} = J_{3,4} = 4.2$, $J_{2,6} = J_{3,6} = 1.2$, $J_{4,6} = 0$ Hz.-

$C_{19}H_{19}NO_6S$ (389.4) Ber. C 58.60 H 4.92 N 3.60
Gef. C 58.29 H 4.84 N 3.66

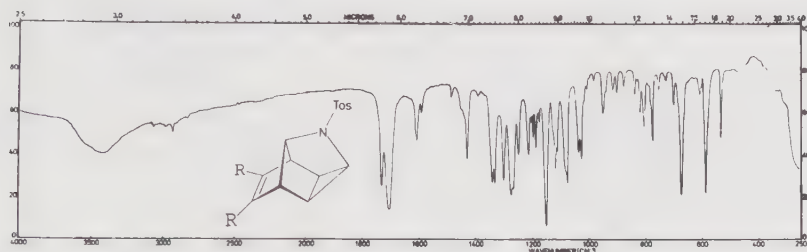


Abb. 60. IR-Spektrum von **101** (KBr)

3,8-Dioxa-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (114**):**

Die Lösung von 0.47 g (5 mmol) **9** und 1.36 g (5.5 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (70proz., mit 30 % *m*-Chlorbenzoesäure verunreinigt) in 50 ml wasserfreiem Chloroform wird unter Zusatz von 2 g Dinatriumhydrogenphosphat 72 h bei 0 °C gerührt. Nach Abtrennen der Feststoffe wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand an Al_2O_3 bas. (Akt.-Stufe III) chromatographiert (60/3 cm, 300 g, Essigester/Benzol 9:1), wobei man nach überschüssiger Persäure (erste Fraktion) und restlicher *m*-Chlorbenzoesäure (zweite Fraktion) in der dritten Fraktion 0.50 g (91 %) **114** als farbloses Öl eluiert: Letzteres kristallisiert bei -40 °C aus, Schmp. 41 °C.

UV (Acetonitril): Kein Maximum bis 200 nm; $\epsilon_{225} = 1200$.-

IR (Film): 3000 (C-H), 1718, 1670, 1365, 1289, 1026, 915, 895, 860, 791, 680, 652 cm^{-1} .-

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 3.47$ (m, 6-,7-H), 5.37 (m, 1-,5-H), 6.70 (s, 2-,4-H).-

^{13}C -NMR (45.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 139.3$ (C-6,-7), 76.8 (C-1,-5), 55.5 ppm (C-2,-4).-

$C_8H_6O_2$ (110.1) Ber. C 65.45 H 5.49
Gef. C 65.57 H 5.53

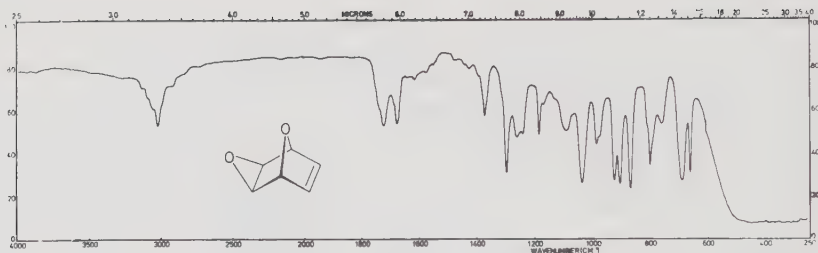


Abb. 61. IR-Spektrum von **114** (KBr)

3,7,9-Trioxa-*exo,exo*-tetracyclo[3.3.1.0^{2,4}.0^{6,8}]nonan
(1,2:3,6:4,5-Trisanhydro-*cis*-inositol) (**111b**):

Die Lösung von 0.47 g (5 mmol) **9** und 5.0 g (20 mmol) 70proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (mit 30 % *m*-Chlorbenzoesäure verunreinigt) in 50 ml wasserfreiem Chloroform wird 12 h bei 0 °C gerührt. Nach Abtrennen der auskristallisierten *m*-Chlorbenzoesäure und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen, 2 h bei -20 °C belassen, der ausgefallene Niederschlag aus Methanol umkristallisiert: 520 mg (83 %) lange, farblose Plättchen, Schmp. 118 °C.

UV (Methanol): Kein Maximum bis 200 nm; $\epsilon_{210} = 66$.

IR (KBr): 3065, 3055, 3025, 3015 (C-H), 1331, 1242, 1225, 1170, 1029, 890, 868, 860, 835, 804, 684, 464 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 5.54$ (s, 1-,5-H), 6.50 (s, 2-,4-,6-,8-H).

¹³C-NMR (45.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 72.2$ (C-1,-5), 51.5 ppm (C-2,-4,-6,-8).

MS (70 eV): $m/e = 127$ (M⁺ + H, 1 %), 126 (M⁺, 16 %), 97 (M⁺ - CHO, 21 %), 81 (8 %), 71 (38 %), 69 (M⁺ - CHO - CO, 31 %), 68 (M⁺ - 2 CHO, 58 %), 55 (12 %), 54 (6 %), 53 (6 %), 51 (6 %), 50 (5 %), 43 (16 %), 42 (22 %), 41 (M⁺ - CHO - 2 CO, 57 %), 40 (21 %), 39 (M⁺ - 3 CHO, 100 %), 38 (12 %), 37 (5 %), 31 (5 %), 30 (5 %), 29 (CHO⁺, 80 %), 27 (30 %); $m^* = 74.7$ (126 → 97 + CHO), 49.1 (91 → 69 + CO), 37.1 (41 → 39 + 2 H).

$C_6H_6O_3$ (126.1) Ber. C 57.14 H 4.80
Gef. C 57.26 H 5.03

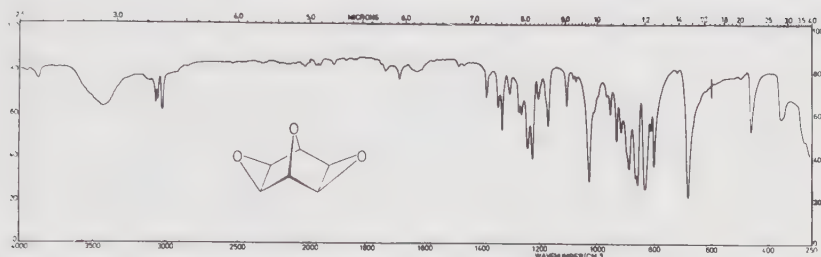


Abb. 62. IR-Spektrum von **111b** (KBr)

Oxidation von **114**:

Die Lösung von 0.55 g (5 mmol) **114** und 3.7 g (15 mmol) 70proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 50 ml wasserfreiem Chloroform wird unter Zusatz von 2 g Dinatriumhydrogenphosphat 12 h bei 0 °C gerührt. Analog der bei der Epoxidation von **9** zu **111b** beschriebenen Aufarbeitung erhält man 530 mg (84 %) **111b**.

9-(*p*-Toluolsulfonyl)-9-aza-3,7-dioxa-*exo,exo*-tetracyclo-[3.3.1.0^{2,4}.0^{6,8}]nonan (**111e**):

Zu einer kräftig gerührten Mischung von 50 ml Methylenchlorid und 50 ml wässriger $NaHCO_3$ -Lösung gibt man nacheinander 1.0 g (ca. 4 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (70proz., mit 30 % *m*-Chlorbenzoesäure verunreinigt) und 247 mg (1.0 mmol) **27a**. Nach 10 h trennt man die wässrige Phase ab und entfernt nach Trocknen der organischen Phase das Lösungsmittel. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert: 220 mg (79 %) farblose Kristalle, Schmp. 162 °C.

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 230 nm (11200).-

IR (KBr): 3080, 3045, 2915 (C-H), 1330 (SO_2), 1304, 1220, 1157 (SO_2), 1116, 921, 900, 882, 857, 821, 812, 702, 676, 668, 600, 546, 490 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.2$ (m, 2H), 2.7 - 2.9 (m, 2H), 5.56 (s, 1-, 5-H), 6.52 (s, 2-, 4-, 6-, 8-H), 7.62 (s, CH_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$ (279.3) Ber. C 55.91 H 4.69 N 5.02
Gef. C 55.71 H 4.77 N 5.00

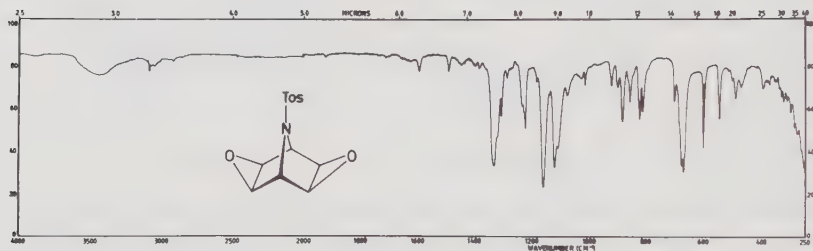


Abb. 63. IR-Spektrum von **111e** (KBr)

Epoxidation von **60**:

Aus 263 mg (1.0 mmol) **60** und 750 mg (ca. 3 mmol) m-Chlorperbenzoesäure erhält man nach obiger Zweiphasenvariante 235 mg (84 %) **111e**.

Reaktion von **27a** mit Phenylazid:

Die Lösung von 49 mg (0.2 mmol) **27a** und 50 mg (0.4 mmol) Phenylazid in 5 ml wasserfreiem Dioxan wird im Dunkeln bei 0 °C gerührt. Nach 12 h ist kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar; **123** (R = Ph) (26 mg; 83 %) wird nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographisch isoliert (Schmp. 53 °C (Lit.¹³¹) 56 °C) und an Hand seines $^1\text{H-NMR}$ und IR-Spektrums identifiziert.

Thermolyse von Oxaquadricyclan (**12**):

Die Lösung von 470 mg (5 mmol) **12** in 5 ml mit bas. Al_2O_3 behandeltem wasserfreiem Benzol wird im Bombenrohr 3 h lang auf 100 °C erhitzt. Danach gibt man 5 ml Ether hinzu und chromatographiert die Lösung an einer Kieselgelsäule (20/2 cm, 20 g, Ether/Pentan

7:3), wobei zuerst Benzol und anschließend 450 mg (93 %) **127/128**⁹²⁾ eluiert werden; letzteres wird nach vorsichtigem Abdampfen des Ether/Pentan-Gemischs als schwach gelbes Öl destillativ gereinigt.

Kinetik (C_6D_6 ; C_6D_5H): **12→127/128**

$$t_{1/2} \text{ (85 °C)} = 142 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (95 °C)} = 40.3 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (100 °C)} = 22.6 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \text{ (110 °C)} = 7.2 \text{ min .}$$

$$E_a = 136.5 \pm 1.3 \text{ kJ/mol} \quad \lg A = 15.8$$

$$\Delta H^\ddagger = 133.6 \pm 1.3 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S^\ddagger = 48.1 \pm 3.8 \text{ J/mol}\cdot\text{grad}$$

Thermolyse von **28a**: 1-(p-Toluolsulfonyl)-1H-azepin (**129**):

Die Lösung von 62 mg (0.25 mmol) **28a** in 1.5 ml wasserfreiem Benzol wird 10 min auf 80 °C erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand kristallisiert aus Ether: 56 mg (90 %) schwach gelbe Kristalle, Schmp. 169 °C (Zers.).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 275 \text{ (sh, 2680)}, 264 \text{ (sh, 3300)}, 230 \text{ (sh, 10600)}, 222 \text{ nm (12900)}$. Absorptionsbeginn bei ca. 450 nm.-

IR (KBr): 3060, 3035, 2920, 2845 (C-H), 1638, 1612, 1592 (C=C), 1352 (SO_2), 1344, 1262, 1163 (SO_2), 1142, 1088, 1042, 814, 754, 725, 720, 706, 666, 613, 542 cm^{-1} .-

¹H-NMR (90 MHz, C_6D_6): $\tau = 2.25 - 2.4$ (m, 2H), 3.05 - 3.25 (m, 2H), 4.25 - 4.4 (m, 2-,7-H), 4.35 - 4.5 (m, 4-,5-H), 4.65 - 4.8 (m, 3-,6-H), 8.00 (s, CH_3).-

$C_{13}H_{13}NO_2S$ (247.3)	Ber.	C 63.14	H 5.30	N 5.66
	Gef.	C 63.00	H 5.08	N 5.50

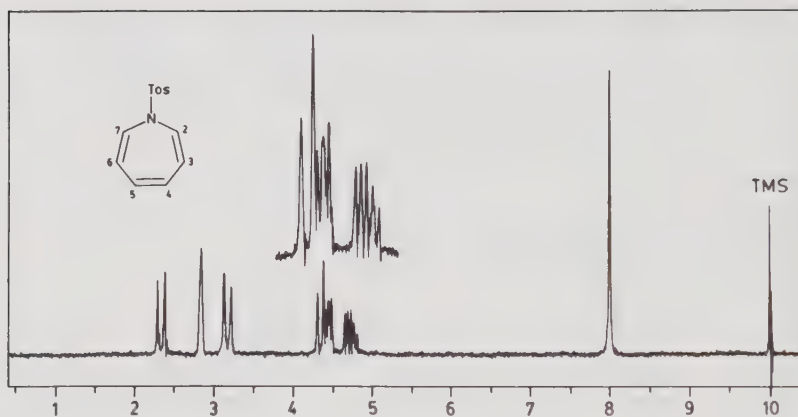


Abb. 64. ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) von **129**

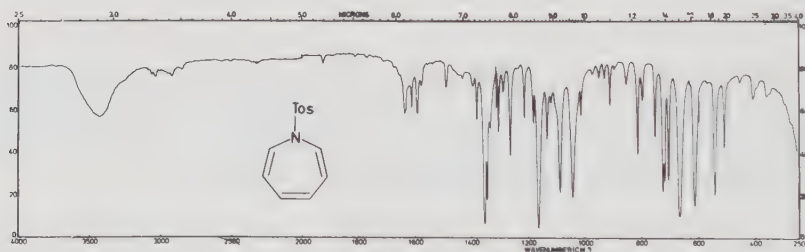


Abb. 65. IR-Spektrum von **129** (KBr)

Kinetik (C_6D_6 ; $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$): **28a** $\rightarrow$ **129**

$t_{1/2}$ (35 °C) = 160 min

$t_{1/2}$ (40 °C) = 78.2 min

$t_{1/2}$ (45 °C) = 39.2 min

$t_{1/2}$ (55 °C) = 9.9 min

E_a = 114.3 ± 3.8 kJ/mol $\lg A$ = 15.2

$\Delta H^\ddagger$ = 111.8 ± 4.2 kJ/mol $\Delta S^\ddagger$ = 38.5 ± 12.1 J/mol·grad

9-Oxa-*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**153**) und **154**:

Die Lösung von 940 mg (10 mmol) **12** in 14 g (100 mmol) ADM wird 1 h auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen von überschüssigem ADM im Vakuum eluiert man bei der anschließenden Chromatographie an Kieselgel (60/3 cm, 150 g, Benzol/Essigester 9:1) zuerst restliches ADM, dann ein farbloses Öl, das in wenig Ether gelöst bei -20 °C 870 mg (37 %) kristallines **153** (Schmp. 101 °C) ergibt; anschließend eluiert man 106 mg (45 %) **154** (Schmp. 56 °C (Ether)) (Lit.^{92b}) 56 °C).

Die Gesamtausbeute an **153** und **154** beträgt 82 %.

153:

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 242 nm (3280); ϵ_{266} = 2100, ϵ_{210} = 5600.-

IR (KBr): 3010, 2950 (C-H), 1715 (C=O), 1627 (C=C), 1429, 1325, 1266, 1243, 1205, 1120, 1094, 996, 926, 793, 751, 639 cm^{-1} .-

¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.70 (br.s, 3-,4-H), 5.23 (s, 1-,6-H), 6.17 (s, 2 CH₃), 7.14 (br.s, 2-,5-H).-

C₁₂H₁₂O₅ (236.2) Ber. C 61.02 H 5.12
Gef. C 61.15 H 5.26

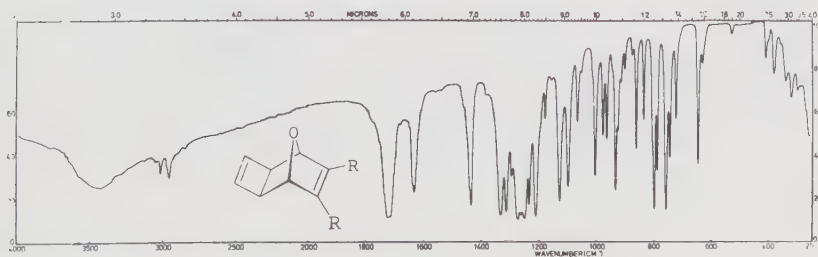


Abb. 66. IR-Spektrum von **153** (KBr)

9-(*p*-Toluolsulfonyl)-9-aza-*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**155**):

Die Lösung von 124 mg (0.5 mmol) **28a** in 710 mg (5 mmol) ADM wird 10 min auf 80 °C erhitzt. Nach Entfernen von überschüssigem ADM im Vakuum chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel (20/1.5 cm, Benzol/Essigester 7:3); nach restlichem ADM eluiert man 26 mg (21 %) Tosylazepin **129** und anschließend 148 mg (76 %) **155**: aus Ether farblose Kristalle, Schmp. 150 °C.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 265 (sh, 2330), 227 nm (15500).-

IR (KBr): 3120, 3055, 2960 (C-H), 1712 (C=O), 1629, 1593 (C=C), 1430, 1338 (SO₂), 1324, 1252, 1233, 1212, 1202, 1144 (SO₂), 1109, 1083, 1013, 807, 754, 720, 709, 646, 584 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.35 - 2.6 (m, 2H), 2.7 - 2.95 (m, 2H), 3.75 (s, 3-,4-H), 5.38 (s, 1-,6-H), 6.33 (s, 2 OCH₃), 7.23 (br.s, 2-,5-H), 7.62 (s, CH₃).-

C₁₉H₁₉NO₆S (389.4) Ber. C 58.60 H 4.92 N 3.60
Gef. C 58.87 H 4.71 N 3.44

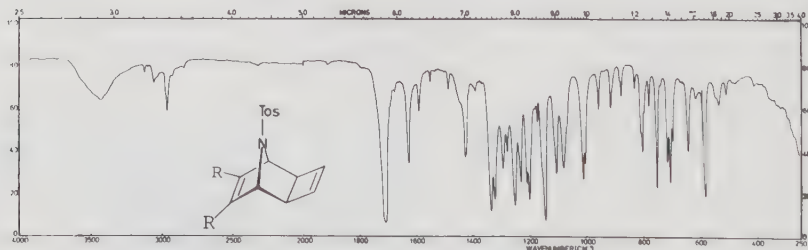


Abb. 67. IR-Spektrum von **155** (KBr)

Silberkatalysierte Isomerisierung von **12**:

Die Lösung von 94 mg (1.0 mmol) **12** und 20 mg (0.1 mmol) AgBF₄ in 10 ml wasserfreiem Benzol wird 10 min bei 0 °C gerührt. Die anschließende Filtration über Kieselgel (10/1.5 cm, 10 g, Benzol/

Essigester 9:1) liefert 85 mg (90 %) **160** bzw. dessen Tautomeren-gemisch als leicht polymerisierendes Öl, dessen spektroskopischen Daten mit den von K. Hafner¹⁰⁸⁾ veröffentlichten identisch sind.

Säurekatalysierte Isomerisierung von **12**:

Die Lösung von 20 mg (ca. 0.2 mmol) **12** in 0.5 ml CDCl_3 wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen (6 mm Ø) bei 60 °C gehalten. Laut ^1H -NMR-Spektrum verschwindet **12** innerhalb von 1 h und gleichzeitig entsteht **160** (Tautomerengemisch) (Ausbeute ca. 70 %, Rest: Polymere).

Palladiumkatalysierte Isomerisierung von **12**:

Die Lösung von 188 mg (2.0 mmol) **12** und 100 mg (0.1 mmol) $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird 48 h bei 25 °C gerührt. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels destillieren im Vakuum (ca. 65 mbar) ca. 175 mg (93 %) **9**.

Silberkatalysierte Reaktion von **28a**:

Die Lösung von 124 mg (0.5 mmol) **28a** in 100 ml wasserfreiem Benzol wird unter Zusatz von 10 mg (0.05 mmol) AgBF_4 bei 20 °C gerührt. Nach Verschwinden des Ausgangsprodukts (ca. 20 h) engt man auf 5 ml ein und chromatographiert an Kieselgel (20/2 cm, 20 g, Benzol/Essigester 7:3): 60 mg (ca. 50 %) eines mind. vier Komponenten enthaltenden, nicht trennbaren Produktgemisches.

Säurekatalysierte Reaktion von **28a**:

Zu der bei 0 °C gerührten Lösung von 99 mg (0.4 mmol) **28a** in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gibt man 0.2 ml einer 0.1 M Lösung von CF_3COOH in wasserfreiem Methylenchlorid zu und entfernt die Säure nach ca. 20 h wieder extraktiv mit NaHCO_3 -Lösung. Nach

Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird chromatographisch (Kieselgel, 20/2 cm, 20 g, Benzol/Essigester 7:3) ein Gemisch aus fünf Komponenten (40 mg, ca. 40 %) von Polymermaterial abgetrennt.

Palladiumkatalysierte Isomerisierung von **28a**:

Zu der Lösung von 247 mg (1.0 mmol) **28a** in 50 ml wasserfreiem Benzol gibt man 100 mg (0.1 mmol) $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ zu und rührt bei 20 °C. Nach Einengen auf ca. 5 ml chromatographiert man an Kieselgel (20/2 cm, 20 g, Benzol/Essigester 7:3), wobei man nach dem Komplex 210 mg (85 %) **27a** eluiert.

3,6-Dichlor-1-(*p*-toluolsulfonyl)-1*H*-Azepin (**190a**) /

2,5-Dichlor-7-(*p*-toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (**191a**):

Die Lösung von 950 mg (3 mmol) **73** in 300 ml wasserfreiem Aceton wird bei -60 °C 6 h lang belichtet. Nach Erwärmen auf 20 °C die zunächst farblose Lösung färbt sich ab -30 °C gelb) wird das Lösungsmittel abgedampft und der ölige Rückstand durch Anreiben mit wenig Ether bei -20 °C zur Kristallisation gebracht: 920 mg (97 %) **190a** $\rightleftharpoons$ **191a**, Schmp. 136 °C.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 334 (sh, 425), 276 (sh, 2380), 269 (sh, 3120), 251 (sh, 6800), 219 nm (22500); Absorptionsbeginn bei ca. 450 nm.-

IR (KBr): 3090, 3055, 2910 (C-H), 1626, 1592 (C=C), 1360 (SO_2), 1310, 1220, 1186, 1166 (SO_2), 1086, 1046, 1024, 932, 812, 744, 566 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -40 °C) von **190a** (im Gleichgewicht mit ca. 1 % **191a**): τ = 2.19 (d, 2H), 2.51 (d, 2H), 3.77 (s, 2-,7-H), 3.82 (s, 4-,5-H), 7.54 (s, CH_3);

(100 MHz, $[D_8]$ Toluol, $-84^\circ C$): $\tau = 2.55 - 2.75$ (m, 2H),
3.6 - 3.8 (m, 2H), 4.32 (s, 2-,7-H), 5.00 (s, 4-,5-H),
8.32 (s, CH_3).

Form und Lage des Signals von 2-,7-H sind temperatur-
abhängig (s. Abb. 15 und 16 und Tab. 3 und 7); Signale
von **191a** werden nicht beobachtet.-

^{13}C -NMR ($[D_6]$ Aceton, $-67^\circ C$) von **190a** (im Gleichgewicht mit
191a): $\delta = 145.9$ (C-*p*), 135.8 (C-*s*), 132.1 (C-4,-5),
131.0 (C-*m*), 130.7 (C-3,-6), 128.6 (C-2,-7), 128.2
(C-*o*), 26.6 ppm (CH_3).

Form und Lage des Signals von C-2,-7 sind temperatur-
abhängig (Abb. 17); Signale von **191a** werden nicht beob-
achtet.-

$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2S$ (316.2) Ber. C 49.38 H 3.51 Cl 22.42 N 4.43
Gef. C 49.28 H 3.52 Cl 22.57 N 4.33

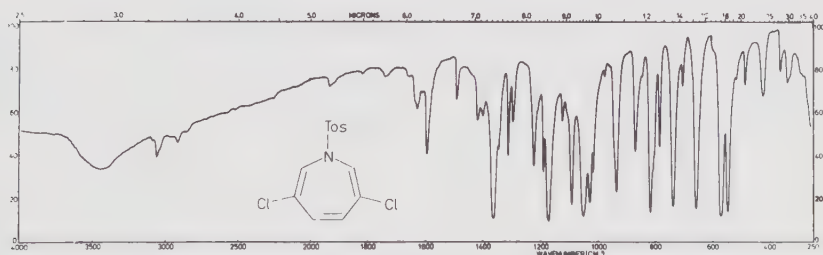


Abb. 68. IR-Spektrum von **190a/191a** (KBr)

Tab. 6. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung und
der Halbwertsbreite Δ_{ex} von 2-,7-H in **190a** (360 MHz,
 $[D_6]$ Aceton), sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskon-
stanten für die Reaktion **190a** $\rightarrow$ **191a**

ϑ [$^\circ C$]	-40	-30	-20	-10	0	10	20	50
τ	3.749	3.764	3.782	3.797	3.814	3.826	3.835	3.867
Δ_{ex} [Hz]	2.5	3.1	5.5	6.5	5.5	3.8	3.0	2.8
k [s^{-1}]	1.57	4.5	11.0	14.1	-	236	472	4720

Kinetische Parameter der Reaktion **190a**→**191a** (in $[D_6]$ Aceton):

$$E_a = 56.1 \pm 5.4 \text{ kJ/mol} \quad \lg A = 12.7$$

$$H^\ddagger = 54.0 \pm 5.4 \text{ kJ/mol} \quad S^\ddagger = -4.6 \pm 4.0 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$$

Tabelle 7: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von 2-,7-H in **190a** (100 MHz, $[D_8]$ Toluol)

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	-84	-62	-34	2	25	38	69
τ	4.316	4.254	4.190	4.133	4.100	4.080	4.057

1,5-Dichlor-3-(*p*-toluolsulfonyl)-3-azatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan (**192a**):

Die Lösung von 32 mg (0.1 mmol) **73** in 0.4 ml $[D_6]$ Aceton wird in einem NMR-Röhrchen aus Quarz mit pyrexgefiltertem Licht bei -60°C 1h lang belichtet. Das anschließend bei -60°C aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für **192a** erwarteten Signale. Nach Erwärmen auf -30°C verschwinden diese Signale langsam (ca. 10 min), und das Spektrum von **190a**⇌**191a** ist zu beobachten. Bei

^1H -NMR ($[D_6]$ Aceton, -60°C): $\tau = 2.05 - 2.3$ (m, 2H), 2.35 - 2.6 (m, 2H), 5.62 (m, 2-,4-H), 7.25 (m, 6-,7-H), 7.53 (CH_3).

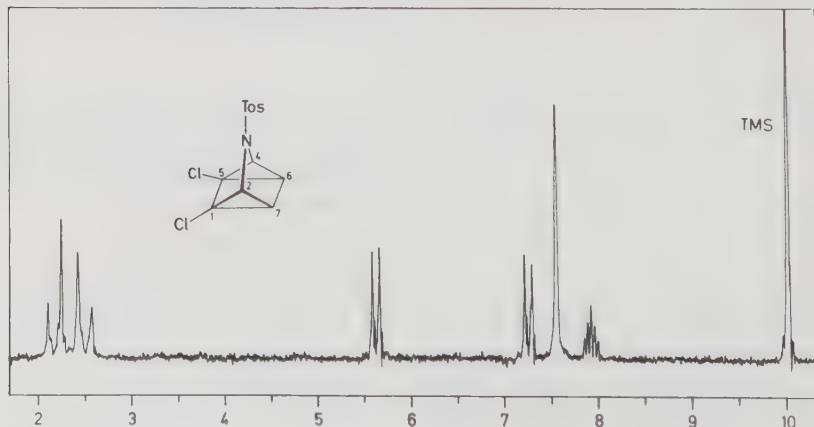


Abb. 69. ^1H -NMR-Spektrum ($[D_6]$ Aceton, -60°C) von **192a**

3,6-Dichlor-1-(*p*-toluolsulfonyl)-1*H*-azepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**190b**)/

2,5-Dichlor-7-(*p*-toluolsulfonyl)-7-azabicyclo[4.1.0]hepta-3,4-dien-dicarbonsäure-dimethylester (**191b**):

Die Lösung von 1.30 g (3 mmol) **67** in 300 ml wasserfreiem Aceton wird bei -60°C belichtet (Pyrex-Filter). Nach 4 h (ca. 81 % Umsatz) bricht man die Photoreaktion wegen starker Eigenabsorption des Photoproduktes ab und chromatographiert den nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand an Kieselgel (60/3 cm, 150 g, Ether/Pentan 7:3), wobei man zuerst ein gelbes Öl eluiert, das aus Pentan/Ether (9:1) bei -35°C in Form gelber Kristalle anfällt: 0.87 g (83 % bezogen auf 81 % Umsatz) **190b** $\rightleftharpoons$ **191b**, Schmp. 113°C . Anschließend eluiert man 0.25 g (19 %) unumgesetztes **67**.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 346 (sh, 740), 276 (sh, 3500), 269 (sh, 5000), 240 (sh, 15660), 225 nm (20360); Absorptionsbeginn bei ca. 450 nm.-

IR (KBr): 3070, 3055, 3015, 2955 (C-H), 1750, 1722 (C=O), 1593, 1563 (C=C), 1435, 1363 (SO_2), 1296, 1258, 1240, 1181, 1166, 1150, 1104, 1086, 948, 858, 800, 749, 651, 572, 531 cm^{-1} .-

^1H -NMR (360 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -70°C) von **190b** (im Gleichgewicht mit **191b**): τ = 2.01 (d, 2H), 2.42 (d, 2H), 3.24 (s, 2-, 7-H), 6.16 (s, 2 OCH_3), 7.49 (s, CH_3).

Daneben die Signale von **191b**:

τ = 1.98 (d, 2H), 2.57 (d, 2H), 5.60 (s, 1-, 6-H), 6.21 (s, 2 OCH_3), 7.49 (s, CH_3).

Die Temperaturabhängigkeit der Signale von 2-, 7-H (von **190b**) bzw. 1-, 6-H (von **191b**) s. Tab. 8 und Abb. 20 bzw. Tab. 9 und Abb. 21.

(360 MHz, CDCl_3 , -50°C) von **190b** (im Gleichgewicht mit **191b**): τ = 2.55 (d, 2H), 2.65 (d, 2H), 3.58 (s, 2-, 7-H), 6.23 (s, 2 OCH_3), 7.65 (s, CH_3).

Daneben die Signale von **191b**:

$\tau = 2.18$ (d, 2H), 2.59 (d, 2H), 5.97 (s, 1-,6-H), 6.24 (s, 2 OCH₃), 7.65 (s, CH₃).

Die Temperaturabhängigkeit der Signale ist dieselbe wie in [D₆]Aceton (s. Abb. 22).-

¹³C-NMR ([D₆]Aceton, - 79 °C) von **190b** (im Gleichgewicht mit **191b**):
 $\delta = 164.0$ (s, CO), 146.8 (s, C-*p*), 137.3 (d, C-2,-7), 137.1 (s, C-4,-5), 133.6 (s, C-*s*), 131.3 (d, C-*m*), 128.9 (d, C-*o*), 124.1 (s, C-3,-6), 53.9 (q, OCH₃), 21.6 ppm (q, CH₃).

Daneben die Signale von **191b**:

$\delta = 164.4$ (s, CO), 147.2 (s, C-*p*), 134.1 (s, C-*s*), 131.6 (d, C-*m*), 131.6 (C-3,-4), 129.2 (d, C-*o*), 124.1 (s, C-3,-6), 53.7 (q, OCH₃), 48.3 (d, C-1,-6), 21.6 ppm (q, CH₃);
 $J_{C-1,H} = J_{C-6,H} = 170$ Hz.

Alle Signale von **191b** sind oberhalb -40 °C und die Signale von C-2,-7 von **190b** oberhalb -30 °C nicht mehr zu sehen.-

C ₁₇ H ₁₅ Cl ₂ NO ₆ S (432.2)	Ber. C 47.24 H 3.50 Cl 16.40 N 3.24
	Gef. C 47.12 H 3.60 Cl 16.63 N 3.16

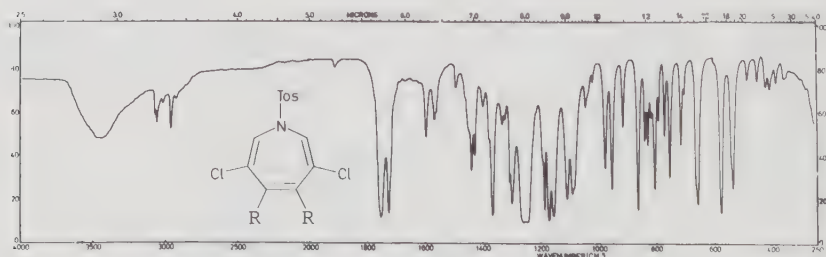


Abb. 71. IR-Spektrum von **190b/191b** (KBr)

Tab. 8. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Halbwertsbreite Δ_{ex} von 2-,7-H in **190b** (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$), sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion **190b** $\rightarrow$ **191b**

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	-80	-70	-60	-50	-40	-30	-20
τ	3.233	3.260	3.270	3.300	3.323	3.330	3.347
Δ_{ex} [Hz]		1.11	1.17	1.5	1.8	4.0	8.1
k [s^{-1}]	-	0.35	0.44	1.57	2.51	9.47	22.31
ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	-10	0	10	20	30	40	50
τ	3.423	3.600	3.633	3.670	3.683	3.703	3.723
Δ_{ex} [Hz]	19.2	22.2	15.9	10.5	7.2	3.0	1.74
k [s^{-1}]	-	-	317	497	761	2359	6375

Tab. 9. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von 2-,7-H in **190b** (360 MHz, CDCl_3)

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	- 50	- 40	- 30	- 20	0	30	40	60
τ	3.584	3.574	3.562	3.553	3.555	3.735	3.765	3.753

Tab. 10. ^1H -NMR-Integration des 2-,7-H-Signals in **190b** und 1-,6-H-Signals in **191b** bei -70°C ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$)

Messung Nr.	MHz	h (2-,7-H)	h (1-,6-H)	p_{B} (%)
1	360	8.90	1.00	10.10
2	360	9.00	1.04	10.36
3	360	15.50	1.80	10.40
4	90	10.10	1.11	9.90
5	90	13.82	1.57	10.20

h = Integrationshöhe [cm]

Kinetische Parameter der Reaktion **190b**→**191b** (in [D₆]Aceton):

$$\begin{array}{ll} E_a & 45.6 \pm 5.0 \text{ kJ/mol} \quad \lg A = 10.9 \\ \Delta H^\ddagger & = 43.5 \pm 5.0 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S^\ddagger = -22.2 \pm 9.6 \text{ J/mol}\cdot\text{grad} \end{array}$$

3,6-Dichlor-4-(*p*-toluolsulfonylamido)phthalsäure-dimethylester
(**195**):

Die Lösung von 864 mg (2.0 mmol) **190b**⇌**191b** in 20 ml Dimethylsulfoxid wird 30 min auf 80 °C erhitzt, dann mit 200 ml Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Der vereinigte Etherextrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, der Rückstand aus Ether umkristallisiert: 820 mg (95 %) farblose Kristalle, Schmp. 107 °C.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 300 (2070), 295 (2080), 275 (\text{sh}, 5240), 269 (\text{sh}, 7660), 256 (11290), 229 (\text{sh}, 29800), 220 \text{ nm} (35900).$ —

IR (KBr): 3260 (N-H), 3085, 3030, 2990, 2945, 2825 (C-H), 1736 (C=O), 1576 (C=C), 1448, 1428, 1376 (SO₂), 1328, 1308, 1271, 1249, 1210, 1148 (SO₂), 1085, 1017, 944, 886, 828, 656, 573, 543 cm⁻¹.—

¹H-NMR ([D₃]Acetonitril): $\tau = 1.93 (\text{br.s, NH}), 2.15 - 2.35 (\text{m, 2H}), 2.24 (\text{s, 5-H}), 2.55 - 2.8 (\text{m, 2H}), 6.15 (\text{s, 2 OCH}_3), 7.61 (\text{s, CH}_3).$ —

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 164.7 (\text{CO}), 164.5 (\text{CO}), 145.3 (\text{C-p}), 136.8 (\text{C-1}), 135.3 (\text{C-s}), 134.5 (\text{C-5}), 132.4 (\text{C-3}), 130.2 (\text{C-m}), 127.3 (\text{C-4}), 127.3 (\text{C-o}), 122.0 (\text{C-2}), 119.7 (\text{C-6}), 53.3 (\text{OCH}_3), 53.1 (\text{OCH}_3), 21.6 \text{ ppm} (\text{CH}_3); {}^1J_{\text{C-2,H}} = 171 \text{ Hz.}$ —

C₁₇H₁₅Cl₂NO₆S (432.2) Ber. C 47.24 H 3.50 Cl 16.40 N 3.24
 Gef. C 47.03 H 3.72 Cl 16.49 N 3.02

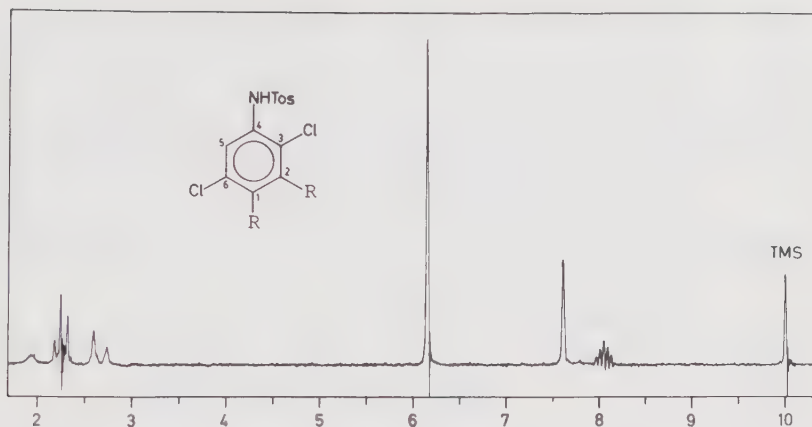


Abb. 71. ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_3]$ Acetonitril) von **195** ($\text{R} = \text{COOCH}_3$)

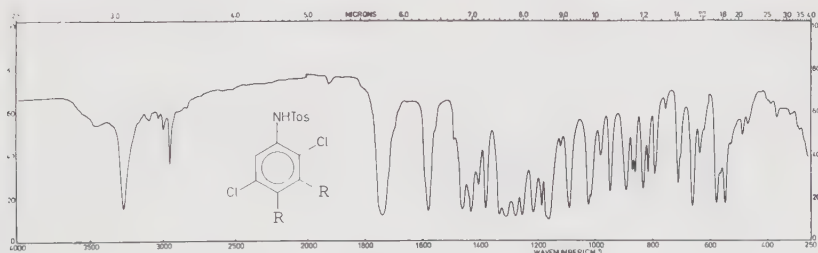


Abb. 72. IR-Spektrum von **195** (KBr)

3,6-Dichlor-4-(*p*-toluolsulfonylamido)phthalsäure (**196**):

Die Suspension von 800 mg (1.85 mmol) **195** in 50 ml 2.5 M KOH in Methanol/Wasser (1:1) wird 12 h lang bei 25 °C gerührt, wobei nach ca. 2 h eine klare Lösung entsteht. Anschließend säuert man mit konz. Salzsäure an ($\approx \text{pH } 2$) und extrahiert mehrmals mit Ether; nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels farbloser Rückstand, der aus Wasser umkristallisiert wird: 580 mg (78 %) lange Nadeln, Schmp. 127 °C (unter Wasserabspaltung zu **197**).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 300 (sh, 2020), 292 (2160), 275 (sh, 4760), 269 (sh, 7070), 253 (11200), 228 (sh, 32000), 219 nm (36000).-

IR (KBr): 3480 (OH), 3350 (NH), 3090, 2920 (C-H), 1708 (C=O), 1580 (C=C), 1559, 1325 (SO₂), 1153 (SO₂), 1088, 860, 811, 660, 574, 546 cm⁻¹.-

¹H-NMR ([D₃]Acetonitril): τ = 1.81 (br.s, NH), 2.1 - 2.4 (m, 2H), 2.22 (s, 5-H), 2.33 (br.s, 2 OH), 2.5 - 2.8 (m, 2H), 7.62 (s, CH₃).-

C₁₅H₁₁Cl₂NO₆S (404.2) Ber. 44.57 H 2.74 N 3.47
Gef. 44.47 H 2.55 N 3.39

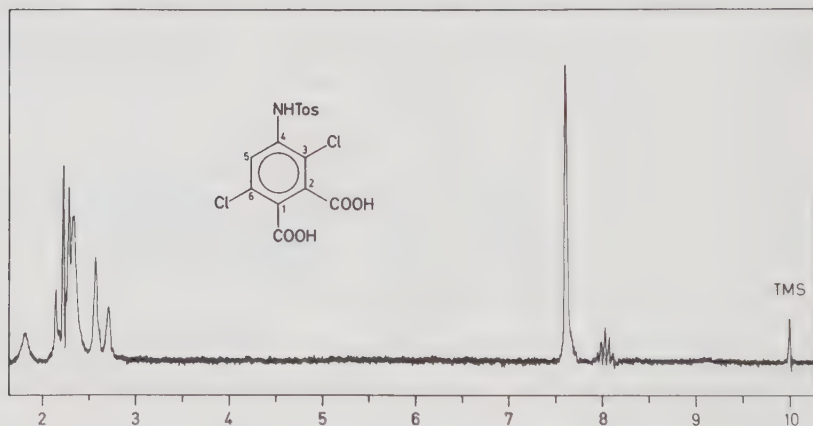


Abb. 73. ¹H-NMR-Spektrum ([D₃]Acetonitril) von 196

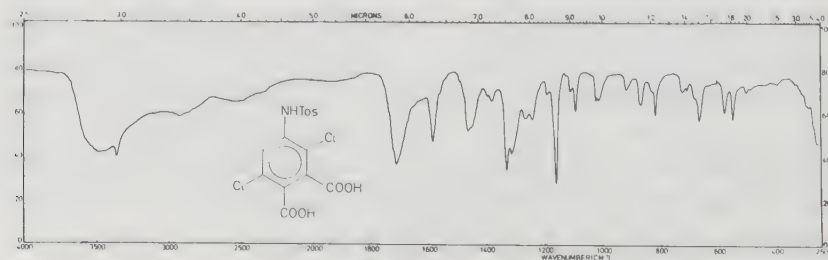


Abb. 74. IR-Spektrum von 196 (KBr)

3,6-Dichlor-4-(*p*-toluolsulfonylamido)phthalsäureanhydrid (**197**):

In 10 ml Essigsäureanhydrid werden bei Raumtemperatur langsam 500 mg (1.24 mmol) **196** eingerührt und 30 min bei 50 °C gehalten. Nach Entfernen des Anhydrid/Essigsäure-Gemisches im Vakuum (ca. 0.01 mbar) kristallisiert man den Rückstand aus Methylenchlorid um: 402 mg (84 %) farblose Kristalle, Schmp. 205 °C.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 335 (5580), 285 (7100), 250 (sh, 21100), 231 nm (35000).-

IR (KBr): 3280 (N-H), 3110, 2925 (C-H), 1850, 1785 (C=O), 1587, 1470, 1349 (SO₂), 1316, 1237, 1165 (SO₂), 1036, 915, 848, 741, 660, 628, 555 cm⁻¹.-

¹H-NMR ([D₃]Acetonitril): τ = 1.97 (s, 5-H), 2.05 - 2.3 (m, 2H), 2.5 - 2.75 (m, 2H), 7.59 (s, CH₃).-

MS (70 eV): m/e = 387 (M⁺ + 2H, 19 %), 385 (M⁺, 27), 155 (Tos⁺, 100 %), 91 (C₇H₇⁺, 90 %), 65 (12 %), 60 (18 %), 45 (19 %), 43 (40 %), 32 (15 %).-

C ₁₅ H ₉ Cl ₂ NO ₅ S (386.2)	Ber. C 46.64	H 2.35	Cl 18.36
	Gef. C 46.34	H 2.62	Cl 18.54

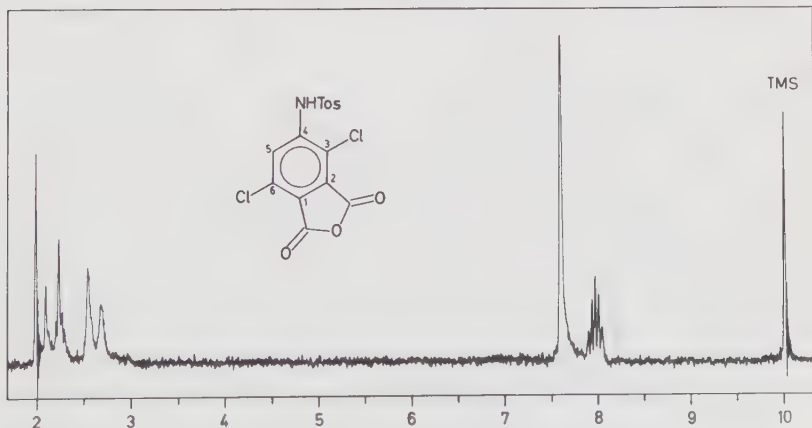


Abb. 75. ¹H-NMR-Spektrum ([D₃]Acetonitril) von **197**

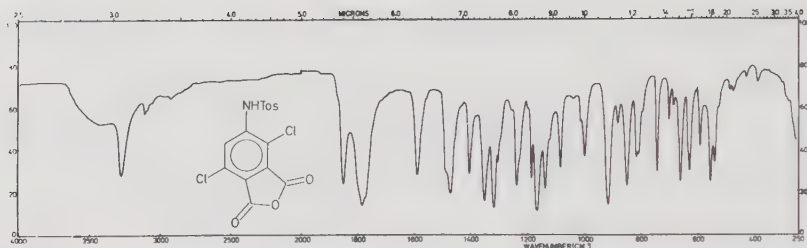


Abb. 76. IR-Spektrum von **197** (KBr)

7. Literaturverzeichnis

- 1) H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **16**, 17 (1968).
- 2) a) O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **490**, 243 (1931);
 b) T.Y. Shen und M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1772;
 c) G. Stork, E.E. van Tamelen, L.J. Friedman und A.W. Burgstahler, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 384 (1953);
 d) M.P. Cava, C.L. Wilson und C.J. Williams, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2303 (1956);
 e) L.P. Kurtz, H. Gold und H. Disselnkötter, *Liebigs Ann. Chem.* **624**, 1 (1959);
 f) J.T. Nielsen, N. Elming und N. Clauson-Kaas, *Acta Chem. Scand.* **14**, 938 (1960);
 g) C.D. Weis, *J. Org. Chem.* **27**, 3520 (1962);
 h) C.D. Weis, *J. Org. Chem.* **27**, 3693 (1962);
 i) M. Lemant, L.M. Gomes und O. Riobé, *C.R. Acad. Sci.* **259**, 1740 (1964);
 j) N.S. Zefirov, A.F. Davydova, F.A. Abdulvaleeva und Y.K. Yer'ee, *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 197 (1966);
 k) L.M. Gomes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1753;
 l) L.M. Gomes, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **265**, 677 (1967);
 m) C.D. Weis, *J. Org. Chem.* **28**, 74 (1968);
 n) D.C. Ayres und J.R. Smith, *J. Chem. Soc.* **1968**, 2737;
 o) T. Jaworski, *Rocz. Chem.* **43**, 53 (1969);

- p) *S.F. Nelson und E.F. Travecedo*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2687;
- q) *A.W. McCulloch, B. Stanovnik, D.G. Smith und A.G. McInnes*, *Can. J. Chem.* **47**, 4319 (1969);
- r) *A. Daver*, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **272**, 962 (1971);
- s) *A.W. McCulloch, D.G. Smith und A.G. McInnes*, *Can. J. Chem.* **51**, 4125 (1973);
- t) *R. Helder und H. Wynberg*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4321;
- u) *A.W. McCulloch und A.G. McInnes*, *Can. J. Chem.* **52**, 143 (1974);
- v) *P. Vogel und A. Florey*, *Helv. Chim. Acta* **57**, 200 (1974);
- w) *A. Wilson, A.W. McCulloch und A.G. McInnes*, *Can. J. Chem.* **53**, 1496 (1975).
- 3) a) *E. Payo, L. Cortés, J. Mantecon und C. Rivas*, *Acta Scient. Venez.* **18**, 130 (1967);
- b) *E. Payo, L. Cortés, J. Mantecon, C. Rivas und G. de Pinto*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2415;
- c) *P. Deslongchamps und J. Kallos*, *Can. J. Chem.* **45**, 2235 (1967);
- d) *D. Stusche und H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **106**, 3817 (1973);
- e) *H. Hogeveen und B.J. Nusse*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 699.
- 4) a) *E. Druckrey, M. Arguëlles und H. Prinzbach*, *Chimia* **20**, 432 (1966);
- b) *H. Prinzbach, M. Arguëlles und E. Druckrey*, *Angew. Chem.* **78**, 1057 (1966);
- c) *H. Prinzbach*, *Chimia* **21**, 194 (1967);
- d) *H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge*, *Chimia* **21**, 469 (1967);
- e) *H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann und C. Franke*, *Helv. Chim. Acta* **51**, 911 (1968);
- f) *G.R. Ziegler und G.S. Hammond*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 513 (1968);
- g) *H. Prinzbach und P. Vogel*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 396 (1969);
- h) *G.R. Ziegler*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 446 (1969);
- i) *P. Vogel, B. Willhalm und H. Prinzbach*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 584 (1969);
- j) *W. Eberbach, M. Perroud-Arguëlles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971);
- k) *R.C. Bansal, A.W. McCulloch, P.W. Rasmussen und A.G. McInnes*, *Can. J. Chem.* **53**, 138 (1975);
- l) *R.A.F. Matheson, A.W. McCulloch, A.G. McInnes und D.G. Smith*, *Can. J. Chem.* **55**, 1422 (1977).

- 5) a) *L. Mandell und W.A. Blanchard*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2343 (1957);
b) *L. Mandell und W.A. Blanchard*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6198 (1957);
c) *O. Cervinka, K. Pelz und I. Jirkovsky*, Collect. Czech. Chem. Commun. **26**, 3116 (1961);
d) *L. Mandell, J.U. Pieper und C.E. Pesterfield*, J. Org. Chem. **28**, 574 (1963);
e) *R.M. Acheson und J.M. Vernon*, J. Chem. Soc. **1963**, 1008;
f) *R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux und H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta **51**, 888 (1968);
g) *A. Shafi'ee und G. Hite*, J. Org. Chem. **33**, 3435 (1968);
h) *R.C. Bansal, A.W. McCulloch und A.S. McInnes*, Can. J. Chem. **48**, 1472 (1970);
i) *J.G. Blazajewski, D. Cantacuzene und C. Wakselman*, Tetrahedron Lett. **1975**, 363.
- 6) a) *H. Prinzbach, R. Fuch und R. Kitzing*, Angew. Chem. **80**, 78 (1968);
b) *R.C. Bansal, A.W. McCulloch und A.S. McInnes*, Can. J. Chem. **47**, 2391 (1969);
c) *H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert*, Chem. Ber. **106**, 3824 (1973);
- 7) a) *G. Wittig, W. Stilz und E. Knauss*, Angew. Chem. **70**, 166 (1958);
b) *E. Wolthuis, D.V. Jagt, S. Mels und A. De Boer*, J. Org. Chem. **30**, 190 (1965);
c) *G. Wittig und W. Behnisch*, Chem. Ber. **91**, 2358 (1958);
d) *G. Wittig und B. Reichel*, Chem. Ber. **96**, 2851 (1963);
e) *E. Wolthuis und A. De Boer*, J. Org. Chem. **30**, 3255 (1965);
f) *E. Wolthuis, W. Cady, R. Roon und B. Weidenaar*, J. Org. Chem. **31**, 2009 (1966);
g) *J.C. Emmett und W. Lwowski*, Tetrahedron **22**, 1011 (1966);
h) *L.A. Carpino und D.E. Barr*, J. Org. Chem. **31**, 764 (1966);
i) *D.D. Callander, P.L. Coe, J.C. Tatlow und A.J. Uff*, Tetrahedron **25**, 25 (1969);
j) *G.W. Gribble, N.R. Easton und J.T. Eaton*, Tetrahedron Lett. **1970**, 1075;
k) *G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute und H. Prinzbach*, Chem. Ber. **103**, 2288 (1970);
l) *C.O. Bender, R. Bonnett und R.G. Smith*, J. Chem. Soc. C **1970**, 1251;
m) *P.D. Rosso, J. Oberdier und J.S. Swenton*, Tetrahedron Lett. **1971**, 3947;

- n) *L.J. Kricka und J.M. Vernon*, J.C.S. Perkin I **1972**, 904;
- o) *J.S. Swenton, J. Oberdier und P.D. Rosso*. J. Org. Chem. **39**, 1038 (1974);
- p) *P.S. Anderson, M.E. Christy, G.F. Lundell und G.S. Ponticello*, Tetrahedron Lett. **1975**, 2553;
- q) *G.R. Underwood und H.S. Fiedman*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 27 (1977);
- r) *P.S. Anderson, M.E. Christy, E.L. Engelhardt, G.F. Lundell, und G.S. Ponticello*, J. Heterocycl. Chem. **1977**, 213.
- 8) a) *L.N. Ferguson und J.C. Nnadi*, J. Chem. Educ. **42**, 529 (1965);
- b) *P. Bischof, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung*, Helv. Chim. Acta **52**, 1745 (1969);
- c) *R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 706 (1970);
- d) *R. Hoffmann*, Accounts Chem. Res. **4**, 1 (1971);
- e) *E. Heilbronner und H.-D. Martin*, Helv. Chim. Acta **55**, 1490 (1972);
- f) *H.-D. Martin, C. Keller, E. Haselbach und Z. Lanyjova*, Helv. Chim. Acta **57**, 465 (1974);
- g) *E. Haselbach und H.-D. Martin*, Helv. Chim. Acta **57**, 472 (1974).
- 9) a) *H. Prinzbach und D. Hunkler*, Chem. Ber. **106**, 1804 (1973);
- b) *H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak*, Chem. Ber. **106**, 1822 (1973) und dort zit. Lit..
- 10) a) *C.D. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4273 (1966);
- b) *H. Prinzbach und J. Rivier*, Angew. Chem. **79**, 1102 (1967);
- c) *G. Kaupp und H. Prinzbach*, Chem. Ber. **104**, 182 (1971);
- d) *H. Prinzbach und M. Thyges*, Chem. Ber. **104**, 2489 (1971).
- 11) *J. Rivier*, Dissertation, Universität Lausanne, 1968.
- 12) *M. Thyges*, Dissertation, Universität Freiburg, 1970.
- 13) *J. Werp*, Dissertation, Universität Freiburg, 1978.
- 14) *H. Babsch*, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1973.
- 15) a) *H. Prinzbach, M. Arguëlles, P. Vogel und W. Eberbach*, Angew. Chem. **79**, 1103 (1967);
- b) *W. Eberbach und H. Prinzbach*, Chimia **21**, 588 (1967);
- c) *H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing*, Angew. Chem. **80**, 699 (1968);
- 16) *P. Vogel*, Dissertation, Universität Lausanne, 1969.
- 17) *M. Perroud-Arguëlles*, Dissertation, Universität Lausanne, 1970.

- 18) *R. Fuchs*, Dissertation, Universität Lausanne, 1970.
- 19) *R. Kitzing*, Dissertation, Universität Lausanne, 1966.
- 20) *J. Markert*, Dissertation, Universität Freiburg, 1974.
- 21) Übersicht: *P. Bosshard* und *C.H. Eugster*, *Advan. Heterocycl. Chem.* **7**, 377 (1966).
- 22) a) *J. Sauer*, *H. Wiest* und *A. Mielert*, *Chem. Ber.* **97**, 3183 (1964);
 b) *J. Sauer*, *Angew. Chem.* **78**, 233 (1966);
 c) *J. Sauer*, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967);
 d) *S. Steltzer* in "Advances in Alicyclic Chemistry", Bd. 2, S. 1 ff., Academic Press, New York 1968;
 e) *H. Wollweber*, "Diels-Alder-Reaktionen", G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- 23) a) *M.S. Newman* und *R.W. Addor*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1263 (1953);
 b) *M.S. Newman* und *R.W. Addor*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3789 (1955).
- 24) *W.K. Anderson* und *R.H. Dewey*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7162 (1973).
- 25) a) *E.J. Corey* und *R.A.E. Winter*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2677 (1963);
 b) *E.J. Corey*, *F.A. Carey* und *R.A.E. Winter*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 934 (1965);
 c) *J.E. Corey*, *Pure Appl. Chem.* **14**, 19 (1967).
- 26) *J. Jolivet*, *Ann. Chim. (Paris)* **5**, 1165 (1960).
- 27) *N.S. Zefirov*, *R.A. Ivanova*, *R.S. Filatova* und *Y.K. Yur'ev*, *J. Gen. Chem. USSR* **37**, 1893 (1966).
- 28) *C.R. Kowarski* und *S. Sarel*, *J. Org. Chem.* **38**, 117 (1973), Fußnote 17b.
- 29) *L. Schmerling*, *J.P. Luvisi* und *R.W. Welch*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2819 (1955).
- 30) *C.F. Wilcox, Jr.*, *S. Winstein* und *W.G. McMillan*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5450 (1960).
- 31) *R.C. Cookson*, *J. Dance* und *M. Godfrey*, *Tetrahedron* **24**, 1529 (1968).
- 32) Übersichten:
 a) *J.B. Stothers*, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic Press, New York 1972, S. 315 ff.;
 b) *E. Breitmaier* und *W. Voelter*, "¹³C-NMR-Spectroscopy", Verlag Chemie GmbH, Weinheim, New York 1978;
 c) *Y. Senda*, *J. Ishiyama* und *S. Imaizumi*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1805.

- 33) a) *D. Stusche*, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1968;
b) *D. Stusche*, Dissertation, Universität Freiburg, 1972;
c) *P. Würsch*, Dissertation, Universität Lausanne, 1970.
- 34) a) *G. Kaupp* und *H. Prinzbach*, *Chimia* **22**, 502 (1968);
b) *G. Kaupp* und *H. Prinzbach*, *Liebigs Ann. Chem.* **725**, 52 (1969);
c) *G. Kaupp* und *H. Prinzbach*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 956 (1969);
d) *G. Kaupp*, *Angew. Chem.* **83**, 361 (1971);
e) *G. Kaupp*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844.
- 35) a) *W.G. Dauben* und *R.L. Cargill*, *Tetrahedron* **15**, 197 (1961);
b) *K. Tori*, *R. Muneyuki* und *H. Tanida*, *Can. J. Chem.* **41**, 3142 (1963);
c) *K. Tori*, *Y. Hata*, *R. Muneyuki*, *Y. Takano*, *T. Tsuji* und *H. Tanida*, *Can. J. Chem.* **42**, 926 (1964).
- 36) a) *R.W. Hoffmann*, *R. Schüttler*, *W. Schäfer* und *A. Schweig*, *Angew. Chem.* **84**, 533 (1972);
b) *L.A. Paquette* und *M.J. Broadhurst*, *J. Org. Chem.* **38**, 1893 (1973);
c) *R.W. Hoffmann*, *H. Kurz*, *M.T. Reetz* und *R. Schüttler*, *Chem. Ber.* **109** (1975).
- 37) *P.R. Story* und *S.R. Fahrenholtz*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1270 (1964).
- 38) *O. Diels*, *K. Alder* und *H. Nienburg*, *Liebigs Ann. Chem.* **490**, 236 (1931).
- 39) *H. Prinzbach*, *J. Rivier* und *G. Englert*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2219 (1970).
- 40) a) *I.J. Lawrenson*, *J. Chem. Soc.* **1945**, 1117;
b) *E.I. Snyder* und *B. Franzus*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1166 (1964);
c) *P. Laszlo* und *P.v.R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1171 (1964).
- 41) *J.B. Grutzner*, *M. Jautelat*, *J.B. Dence*, *R.A. Smith* und *J.D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7107 (1970).
- 42) Übersichten:
a) *L.J. Kricka* und *J.M. Vernon*, *Advan. Heterocycl. Chem.* **16**, 87 (1974);
b) *A. Grossauer*, "Die Chemie der Pyrrole", Springer Verlag, Berlin 1974;
c) *R.A. Jones* und *G.P. Bean*, "The Chemistry of Pyrroles", Academic Press, London, New York, San Francisco 1977.

- 43) a) *J. v. Braun* und *K. Schwarz*, *Liebigs Ann. Chem* **481**, 56 (1930);
b) *A. Runquist*, *G. Pierson* und *O. Runquist*, *J. Org. Chem.* **34**, 3192 (1969);
c) *R.R. Fraser* und *R.B. Swingle*, *Can. J. Chem.* **48**, 2065 (1970);
d) *R. Keller*, Dissertation, Universität Freiburg, 1978.
- 44) *L. Hoesch* und *A.S. Dreiding*, *Chimia* **26**, 632 (1972).
- 45) *F. Merger* in "Methoden der Organischen Chemie" (*Houben-Weyl-Müller*, 4. Auflage, Bd. 5/1b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972, S. 343 ff.
- 46) a) *R. Criegee* in "Oxidation in Organic Chemistry", Teil A, Hrsg. *K.B. Wiberg*, Academic Press Inc., New York, N.Y. 1965, Kap. 5;
b) *R.A. Sheldon* und *J.K. Kochi*, *Org. Reakt.* **19**, 279 (1972). (1972).
- 47) a) *F. Fichter* und *A. Petrovitch*, *Helv. Chim. Acta* **24**, 549 (1941);
b) *P. Radlick*, *R. Klem*, *S. Spurlock*, *J.J. Sims*, *E.E. van Tamelen* und *R. Whitesides*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5117;
c) *H.H. Westberg* und *H.J. Dauben, Jr.*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5123;
d) *H.H. Westberg* und *H.J. Dauben, Jr.*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 512;
e) Übersicht: *S.D. Ross*, *M. Finkelstein* und *E.J. Rudd*, "Anodic Oxidation", Bd. 32 von *Organic Chemistry*, Academic Press, New York, San Francisco, London 1975, S. 134 ff.
- 48) s. Lit. 45, S. 287 ff.
- 49) *A.P. Marchand* und *R.W. Allen*, *J. Org. Chem.* **40**, 2551 (1975).
- 50) a) *J.F.W. McOmie* in "Advances in Organic Chemistry", Bd. 3, Interscience Publishers, New York 1963, S. 191 ff.;
b) *D.W. Young* in *J.F.W. McOmie*, "Protective Groups in Organic Chemistry", Plenum Press, London, New York 1973, S. 309.
- 51) a) *F. Möller* in "Methoden der Organischen Chemie" (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Band 11/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1957, S. 926 ff.;
b) *S. Searles* und *S. Nukina*, *Chem. Rev.* **59**, 1077 (1959);
c) *J.W. Barton* in *J.F.W. McOmie*, "Protective Groups in Organic Chemistry", Plenum Press, London, New York 1973, S. 43.
- 52) *J.B. Hendrickson* und *R. Bergeron*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3839.

- 53) R. Fuchs, Dissertation, Universität Lausanne, 1970.
- 54) a) W. Cole und P.L. Julian, J. Org. Chem. **19**, 133 (1954);
b) J.W. Cornforth, R.H. Cornforth und K.K. Methew, J. Chem. Soc. **1959**, 112;
c) M.J. Boskin und D.B. Denny, Chem. Ind. (London) **1959**, 330;
d) J.K. Kochi, D.M. Singleton und L.J. Andrews, Tetrahedron **24**, 3503 (1968);
e) F. Bertini, P. Grasselli und G. Zubiani, J.C.S. Chem. Commun. **1970** 144;
f) S.M. Kupchan und M. Murayama, J. Org. Chem. **36**, 1187 (1971);
g) K.B. Sharpless, M.A. Umbreit, M.T. Nieh und T.C. Flood, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6538 (1972)
h) P. Dowd und K. Kang, J.C.S. Chem. Commun **1974**, 384;
i) W.P. Giering, M. Rosenblum und J. Tancredi, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7170 (1972);
j) T. Fujisawa, K. Sugimoto und H. Ohta, Chem. Lett. **1974**, 883;
k) M. Rosenblum, M.R. Saidi und M. Madhavarao, Tetrahedron Lett **1975**, 4009;
l) J.E. McMurry und M.P. Fleming, J. Org. Chem. **40**, 2555 (1975);
m) P.B. Dervan und M.A. Shippey, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1265 (1976);
n) J.A. Gladysz, J.G. Fulcher und S. Togashi, J. Org. Chem. **41**, 3647 (1976);
o) H. Alpern und D. DesRoches, Tetrahedron Lett. **1977**, 4155;
p) J.E. McMurray, M.G. Silvestri, M.P. Flemming, T. Hoz und M.W. Grayston, J. Org. Chem. **43**, 3249 (1978).
- 55) a) G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. **88**, 1654 (1955);
b) A.J. Speziale und D.E. Bissing, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1888 (1963);
c) D.E. Bissing und A.J. Speziale, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2683 (1965)
d) C.B. Scott, J. Org. Chem. **22**, 1118 (1957);
e) E. Veldejs und P.L. Fuchs, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4072 (1971);
f) E. Veldejs und P.L. Fuchs, J. Am. Chem. Soc. **95**, 822 (1973);
g) D.L.J. Clive und C.V. Denyer, J.C.S. Chem. Commun. **1973**, 253;
h) D.L.J. Clive und St.M. Meuchen, J.C.S. Chem. Commun. **1977**, 658.

- 56) a) *J.M. Behan, R.A.W. Johnstone und M.J. Wright, J.C.S. Perkin I* **1975**, 1216;
b) *R.H. Parker und P.B. Shevlin, Tetrahedron Lett.* **1975**, 2167;
c) *V. Calo, L. Lopes, A. Mincuzzi und G. Pesce, Synthesis* **1976**, 200;
d) *K.B. Sharpless und R.F. Lauer, J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2697 (1973);
e) *P.B. Dervan und M.A. Shippey, J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1265 (1976);
f) *P.F. Hudrlik, D. Peterson und R.J. Rona, J. Org. Chem.* **40**, 2263 (1975).
- 57) a) *H. Prinzbach und M. Klaus, Angew. Chem.* **81**, 289 (1969);
b) *M. Klaus, Dissertation, Universität Freiburg, 1969.*
- 58) *G.W. Gribble, R.W. Allen, P.S. Anderson, M.E. Christy und C.D. Colton, Tetrahedron Lett.* **1976**, 3673.
- 59) *G.P. Donnini und G. Just, J. Heterocycl. Chem.* **14**, 1423 (1977).
- 60) Übersicht: *H. Balli in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/1b, S. 621 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.*
- 61) a) *P.G. Gassman, D.A. Aue und D.S. Patton, J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7271 (1968);
b) *H.G. Kuivila, Synthesis* **1970**, 499;
c) *C.W. Jefford und W. Broeckx, Helv. Chim. Acta* **54**, 1479 (1971);
d) *P.F. Ranken und M.A. Battiste, J. Org. Chem.* **36**, 1996 (1971);
e) *S.J. Nelson, G. Detre und M. Tanabe, Tetrahedron Lett.* **1973**, 447;
f) *D. Wege und S.P. Wilkinson, Aust. J. Chem.* **26**, 1751 (1973).
- 62) *R.J. Motekaitis, D.H. Heinert und A.E. Martell, J. Org. Chem.* **35**, 2504 (1970).
- 63) *G.C. Levy und G.L. Nelson, "Carbon-13-NMR for Organic Chemists", Wiley-Interscience, New York 1972, S. 119.*
- 64) *J.S. Pittzey, "Synthetic Reagents", E. Horwood und J. Wiley & Sons, New York 1974, Bd. 2, S. 175 ff.*
- 65) *F. Asinger und H.H. Vogel in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/1b, S. 281, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.*
- 66) a) *C.W. Jefford und W. Broeckx, Helv. Chim. Acta* **54**, 1479 (1971);

- b) *P.F. Ranken und M.A. Battiste*, *J. Org. Chem.* **36**, 1996 (1971);
- c) *D. Wegen und S.P. Wilkinson*, *Aust. J. Chem.* **26**, 1751 (1973);
- d) *R. Bicker, M. Kempf und H. Kessler*, *Synthesis* **1975**, 427.
- 67) Übersicht: *L.D. Pettit und D.S. Barnes*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **28**, 85 (1972).
- 68) *K.M. Nicholas*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3254 (1975).
- 69) *D.E. James und J.K. Stille*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1810 (1976).
- 70) *J. v. Braun und K. Schwarz*, *Liebigs Ann. Chem.* **481**, 56 (1930).
- 71) a) *K. Hafner*, *Angew. Chem.* **75**, 1041 (1963);
b) *G. Schaden*, *Chem. Ber.* **106**, 1038 (1973);
c) *G. Schaden*, *Chem. Ber.* **106**, 2084 (1973).
- 72) a) *G. Jaudler, H. Spandau und C.C. Addison*, "Organic Reactions in Liquid Ammonia", Bd. I, Teilbd. 2, Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1963, S. 210 ff.;
b) *S. Ji, L.B. Gortler, A. Waring, A. Battisti, S. Bank, W.D. Closson und P. Wriede*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5311 (1967).
- 73) *R.K. Lustgarten und H.G. Richey, Jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6393 (1974).
- 74) a) *R.M. Acheson und J.M. Vernon*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 457;
b) *N.W. Gabel*, *J. Org. Chem.* **27**, 301 (1962);
c) *J.K. Groves, N.E. Cundaswmy und H.J. Anderson*, *Can. J. Chem.* **51**, 1089 (1973).
- 75) *D. Hunkler*, Dissertation, Universität Freiburg, 1969.
- 76) a) *H. Prinzbach und D. Hunkler*, *Angew. Chem.* **79**, 232 (1967);
b) *H. Prinzbach und W. Auge*, *Angew. Chem.* **81**, 222 (1969);
c) *H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 759 (1971);
d) *H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak*, *Chem. Ber.* **106**, 1837 (1973).
- 77) a) *J.E. Franz und C. Osuch*, *Chem. Ind. (London)* **1964**, 2058;
b) *R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J.M. Vernon*, *Chem. Ber.* **98**, 3992 (1965);
c) *P. Scheiner*, *J. Org. Chem.* **30**, 7 (1965);
d) *A.C. Oehlschlager und L.H. Zalkow*, *J. Org. Chem.* **30**, 4205 (1965);
e) *K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida und T. Tsuji*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 869;
f) *A.G. Anastassiou*, *J. Org. Chem.* **31**, 1131 (1966);

- g) *H. Tanida, T. Tsuji und T. Irie, J. Org. Chem. 31, 3941 (1966);*
- h) *S. McLean und D.M. Findlay, Tetrahedron Lett. 1969, 2219;*
- i) *D.N. Reinoudt und C.G. Konwenhoven, Tetrahedron Lett. 1974, 2163.*
- 78) a) *M. Klaus und H. Prinzbach, Angew. Chem. 83, 292 (1971);*
b) *B. Halton und A.D. Woolhouse, Tetrahedron Lett. 1971, 4877;*
c) *B. Halton und A.D. Woolhouse, Aust. J. Chem. 26, 619 (1973).*
- 79) *D. Stusche, unveröffentlichte Ergebnisse.*
- 80) a) *J. Meinwald, S.S. Labana und M.S. Chadha, J. Am. Chem. Soc. 85, 582 (1963);*
b) *J.T. Lumb und G.H. Whitham, J. Chem. Soc. 1964, 1189;*
c) *J. Meinwald, S.S. Labana, L.L. Labana und G.H. Wahl, Jr., Tetrahedron Lett. 1965, 1789;*
d) *J.E. Franz, M. Dietrich und A. Henshall, Chem. Ind. (London) 1966, 1177.*
- 81) a) *E. Vogel, H.-J. Altenbach und C.-D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972);*
b) *R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972);*
c) *R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1107 (1973);*
d) *S. Kagabu und H. Prinzbach, Angew. Chem. 87, 248 (1975);*
e) *H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp und D. Hunkler, Angew. Chem. 87, 349 (1975).*
- 82) a) *E. Vogel, H.-J. Altenbach und C.-D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972);*
b) *C.H. Foster und G.A. Berchtold, J. Am. Chem. Soc. 94, 7939 (1972);*
c) *H. Prinzbach, C. Kaiser und H. Fritz, Angew. Chem. 87, 249 (1975);*
d) *H. Prinzbach, R. Keller und R. Schwesinger, Angew. Chem. 87, 627 (1975);*
e) *K.-H. Müller, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung*
- 83) a) *P. Scheiner, Tetrahedron 24, 2757 (1968);*
b) *S.S. Washburne und W.R. Peterson, Jr., J. Organomet. Chem. 33, 153 (1971).*
- 84) a) *D. Swern in "Organic Peroxides", Bd. II, Hrsg. D. Swern, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 355 ff.;*
b) *W.K. Anderson und T. Vaysoglu, J. Org. Chem. 38, 2267 (1973).*

- 85) Übersicht: *O.C. Dermer* und *G.E. Ham*, "Ethylenimin and other Aziridines", Academic Press, New York, London 1969.
- 86) a) *E. Schmitz* und *D. Murawski*, Chem. Ber. **98**, 2525 (1965);
b) *E. Schmitz* und *K. Joehnsch*, Khim. Geterotsikl. Soedin. **12**, 1629 (1974) [C.A. **82**, 111859z (1974)].
- 87) a) *H.B. Henbest* und *A.R.L. Wilson*, Chem. Ind. (London) **1956**, 659;
b) *H.B. Henbest*, Proc. Chem. Soc., London **1963**, 159.
- 88) *H. Prinzbach*, *R. Keller* und *R. Schwesinger*, Angew. Chem. **87**, 626 (1975).
- 89) *P. Böhm*, Dissertation, Universität Freiburg, 1978.
- 90) *B. Gallenkamp*, Dissertation, Universität Freiburg 1977.
- 91) a) *R. Schwesinger*, *H. Fritz* und *H. Prinzbach*, Angew. Chem. **85**, 1110 (1973);
b) *R. Schwesinger*, *H. Fritz* und *H. Prinzbach*, Angew. Chem. **85**, 1111 (1973);
c) *H. Prinzbach* und *H.-W. Schneider*, Tetrahedron Lett. **1975**, 3073;
d) *R. Schwesinger* und *H. Prinzbach*, Angew. Chem. **87**, 625 (1975).
- 92) a) *E. Vogel*, *R. Schubart* und *A. Böll*, Angew. Chem. **76**, 535 (1964);
b) *E. Vogel*, *W. Böll* und *H. Günther*, Tetrahedron Lett. **1965**, 609;
c) *H. Günther*, Tetrahedron Lett. **1965**, 4085.
- 93) a) Übersicht: *L.A. Paquette* in *J.P. Snyder*, "Nonbenzenoid Aromatics", Academic Press, New York, London 1969, Bd. 1, S. 249 ff.;
b) *L.A. Paquette*, *D.E. Kuhla*, *J.H. Barrett* und *R.J. Haluska*, J. Org. Chem. **34**, 2866 (1969);
- 94) *Y. Kobayashi*, *Y. Hanzawa* und *Y. Nakanishi*, Tetrahedron Lett. **1977**, 3371.
- 95) *M. Uyegaki*, *S. Ito*, *Y. Sugihara* und *I. Murata*, Tetrahedron Lett. **1976**, 4473.
- 96) a) *H.M. Frey*, J. Chem. Soc. **1964**, 365;
b) *J.R. Edman*, J. Org. Chem. **32**, 2920 (1967);
c) *D.S. Kabakoff*, *J.-C.G. Bünzli*, *J.F.M. Oth*, *W.B. Hammond* und *J.A. Berson*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1510 (1975).
- 97) a) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604 (1963);
b) *R. Huisgen*, *R. Grashey* und *J. Sauer* in *S. Patai*, "The Chemistry of Alkenes", Interscience, New York 1964, S. 739;
c) *R. Huisgen*, J. Org. Chem. **41**, 403 (1976);
d) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **89**, 589 (1977).

- 98) a) *R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1753 (1967);
b) *R. Huisgen, W. Scheer und H. Mäder*, Angew. Chem. **81**, 604 (1969);
c) *R. Huisgen, W. Scheer und H. Mäder*, Angew. Chem. **81**, 619 (1969);
d) *R. Huisgen, W. Scheer, H. Mäder und E. Brunn*, Angew. Chem. **81**, 621 (1969);
e) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **82**, 783 (1970);
f) *R. Huisgen und H. Mäder*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1777 (1971);
g) *H. Herrmann, R. Huisgen und H. Mäder*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1779 (1971);
h) *R. Huisgen*, Pure Appl. Chem. **1**, 175 (1971);
i) *J.H. Hall und R. Huisgen*, J.C.S. Chem. Commun. **1971**, 1187;
j) *J.H. Hall, R. Huisgen, C.H. Ross und W. Scheer*, J.C.S. Chem. Commun. **1971**, 1188;
k) *J.W. Lown*, Rec. Chem. Progr. **32**, 51 (1971).
- 99) a) *H. Günther*, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173;
b) *R. Hoffmann und W.-D. Stohrer*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971);
c) *G. Maier*, "Valenzisomerisierungen", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1972, S. 105 ff.
- 100) a) *D. Holtz*, Chem. Rev. **1971**, 139;
b) *W.Y. Hehre, L. Radom und J.A. Pople*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1496 (1972);
c) *H. Schmidt und A. Schweig*, Angew. Chem. **85**, 299 (1973);
d) *I. Agranat und M.R. Piek*, Tetrahedron Lett. **1973**, 4079;
e) *S.A. Holmes und T.D. Thomas*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2337 (1975).
- 101) *D. Stusche*, Dissertation, Universität Freiburg, 1972.
- 102) a) *A. Bruggink und H. Hogeveen*, Tetrahedron Lett. **1972**, 4961;
b) *H. Hogeveen und T.B. Middelkopp*, Tetrahedron Lett. **1973**, 4325;
c) *R. Roulet, J. Wenger, M. Hardy und P. Vogel*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1479;
d) *H. Hogeveen und B.J. Nusse*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3110 (1978).
- 103) *B.J. Nusse*, Dissertation, Universität Groningen (Niederlande), 1978.
- 104) a) *H. Hogeveen und H.C. Volger*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2486 (1967);

- b) *B.C. Menon und R.E. Pincock*, *Can. J. Chem.* **47**, 3327 (1969);
- c) *J. Manassen*, *J. Catal.* **18**, 38 (1970);
- d) *H. Hogeveen und B.J. Nusse*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3667;
- e) *H. Hogeveen und B.J. Nusse*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 159;
- f) *R. Noyori, I. Umeda, H. Kawauchi und H. Takaya*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 812 (1975).
- 105) a) *S.F. Nelsen, J.P. Gillespie und P.J. Hintz*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2361;
- b) *S.F. Nelsen, J.P. Gillespie, P.J. Hintz und E.D. Seppanen*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8380 (1973).
- 106) *A.W. McCullough, B. Stanovnik, D.G. Smith und A.G. McInnes*, *Can. J. Chem.* **49**, 241 (1971).
- 107) a) *P. Senise und F. Levi*, *Anal. Chimia Acta* **30**, 422 (1964);
- b) *W.E. Dauben und A.J. Kielbania*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7346 (1971).
- 108) a) *K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner*, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 39 (1964);
- b) *K. Hafner, H.E.A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz*, *Chem. Ber.* **97**, 2066 (1964).
- 109) a) *H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich*, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **291**, 541 (1958);
- b) *C.D.M. Beverwijk, G.J.M. van der Kerk, A.J. Leusink und J.G. Noltes*, *Organomet. Chem. Rev., Ser. A*, **5**, 215 (1970);
- c) *W.B. Hughes*, *Organomet. Chem. Syn.* **1**, 341 (1972).
- 110) a) *J.P. Collman*, *Accounts Chem. Res.* **1**, 136 (1968);
- b) *J. Halpern*, *Accounts Chem. Res.* **3**, 386 (1970);
- c) *L. Cassar, P.E. Eaton und J. Halpern*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3515 (1970);
- d) *L. Cassar und J. Halpern*, *J.C.S. Chem. Commun.* **1970**, 1082;
- e) *R. Noyori, M. Yamakawa und H. Takaya*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1471 (1976).
- 111) a) *G. Schröder, J.F.M. Oth und R. Merényi*, *Angew. Chem.* **77**, 774 (1965);
- b) *G. Maier*, *Angew. Chem.* **79**, 446 (1967);
- c) *M.J.S. Dewar und N. Trinajstić*, *Tetrahedron* **26**, 4269 (1970);
- d) *H. Kessler* in "Methoden der Organischen Chemie" (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. V/1d, S. 305, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- 112) a) *E. Ciganek*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 652 (1965);
- b) *E. Ciganek*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1149 (1965);

- c) *E. Ciganek*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1454 (1967);
- d) *M. Görlitz und H. Günther*, Tetrahedron **25**, 4461 (1969);
- e) *R. Hoffmann*, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907;
- f) *G.E. Hall und J.D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2203 (1971);
- g) *E. Ciganek*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2207 (1971);
- h) *E. Vogel, W. Wiedmann, H.D. Roth, J. Eimer und H. Günther*, Liebigs Ann. Chem. **759**, 1 (1972);
- i) *A. Steigel, J. Sauer, D.A. Kleier und G. Binsch*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2770 (1972);
- j) *W. Betz, J. Daub und K.M. Rapp*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 2089;
- k) *R. Wehner und H. Günther*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 923 (1975);
- l) *K.-H. Pauly und H. Dürr*, Tetrahedron Lett. **1976**, 3649;
- m) *R. Näder und A. de Meijere*, Angew. Chem. **88**, 153 (1976);
- n) *F.G. Klärer, S. Yaslak und M. Wette*, Chem. Ber. **110**, 107 (1977).
- 113) a) *T. Mukai, H. Kubota und T. Toda*, Tetrahedron Lett. **1967**, 3581;
- b) *H.J. Reich, E. Ciganek und J.D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5166 (1970);
- c) *L.A. Paquette und L.M. Leichter*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5128 (1971).
- 114) a) *H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B.D. Turnngal und H. Günther*, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972);
- b) *M. Regitz*, Angew. Chem. **87**, 259 (1975).
- 115) a) *E. Vogel und H. Günther*, Angew. Chem. **79**, 429 (1967);
- b) *H. Günther, R. Schubart und E. Vogel*, Z. Naturforsch. **22b**, 25 (1967);
- c) *E. Vogel und F.-G. Klärner*, Angew. Chem. **80**, 402 (1968).
- 116) a) *R.F. Childs und A.W. Johnson*, J.C.S. Chem. Commun. **1965**, 95;
- b) *R.F. Childs und A.W. Johnson*, J. Chem. Soc. C **1966**, 1950;
- c) *K. Hafner und J. Mondt*, Angew. Chem. **78**, 822 (1966).
- 117) a) *H. Prinzbach, D. Stusche und R. Kitzing*, Angew. Chem. **82**, 393 (1970);
- b) *D. Stusche und H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta **54**, 755 (1971);
- c) *D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta **55**, 2358 (1972);

- d) *H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert und H.H. Limbach, Chem. Ber. 109, 3505 (1976).*
- 118) *H. Günther, J.B. Pawliczek, B.D. Tunngal, H. Prinzbach und R.H. Levin, Chem. Ber. 106, 984 (1973).*
- 119) *W.-D. Stohrer, Chem. Ber. 106, 970 (1973).*
- 120) a) *E. Vogel, A. Alscher und K. Wilms, Angew. Chem. 86, 407 (1974);*
b) *J. Blum, Y. Ittah und I. Shahak, Tetrahedron Lett. 1975, 4607;*
- 121) a) *O.L. Chapman und E.D. Hoganson, J. Am. Chem. Soc. 86, 498 (1964);*
b) *L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 86, 500 (1964);*
c) *L.A. Paquette und J.H. Barrett, J. Am. Chem. Soc. 88, 1718 (1966);*
d) *L.A. Paquette und D.E. Kuhla, J. Org. Chem. 34, 2885 (1969);*
e) *G. Jones, II. und L.J. Turbin, J. Org. Chem. 41, 2362 (1976).*
- 122) a) *L.A. Paquette, D.E. Kuhla und J.H. Barrett, J. Org. Chem. 34, 2879 (1969);*
b) *W.D. Stohrer und R.W. Hoffmann, Angew. Chem. 84, 820 (1972).*
- 123) *J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Bd. 1, S. 491, Pergamon Press, Oxford 1965.*
- 124) a) *H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 239 ff.;*
b) *F.A.L. Anet, I. Yavari, I.J. Ferguson, A.R. Katritzky, M. Moreno-Mañas und M.J.T. Robinson, J.C.S. Chem. Commun. 1976, 399.*
- 125) *R. Ronayne und D.H. Williams, "Solvent Effects in PMR-Spectroscopy", in Ann. Rev. NMR Spectr., E.F. Mooney, Hrsg., Bd. 2, Academic Press, London 1969.*
- 126) *I.C. Paul, S.M. Johnson, L.A. Paquette, J.H. Barrett und R.J. Haluska, J. Am. Chem. Soc. 90, 5023 (1968).*
- 127) a) *E. Vogel, H.-J. Altenbach und D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972);*
b) *H.-J. Altenbach und E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1974).*
- 128) a) *H.-J. Altenbach, Dissertation, Universität Köln, 1973;*
b) *D.E. Penny, J.C.S. Perkin II 1976, 36;*
c) *R. Schwesinger, Dissertation, Universität Freiburg, 1978.*

- 129) *H.A. Staab und J. Walter*, Liebigs Ann. Chem. **657**, 98 (1962).
- 130) *H.W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, I. Lasch, H.U. Földner und H. Steinmaus*, Liebigs Ann. Chem. **708**, 155 (1967).
- 131) *A. Bertho*, Chem. Ber. **58**, 259 (1925).

ZUSAMMENFASSUNG

Im I. Teil der Arbeit wird die Methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan-Methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepten-Umlagerung mit der sich daraus ergebenden Folgechemie beschrieben.

Die aus Quadricyclanon darstellbaren, in 8-Position cyan- bzw. estersubstituierten Methylenquadricyclane liefern bei der Thermolyse Derivate des 3-Methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-ens und des 2-Methylenbicyclo[3.2.0]heptadiens. Der Mechanismus über die homolytische B-Spaltung konnte durch Abfangen der diradikalischen Zwischenprodukte (mit Methanol, nicht jedoch mit Dienophilen) wahrscheinlich gemacht werden. Das photochemische, thermische und metallkatalysierte Verhalten der Thermolyseprodukte, sowie der Methylenquadricyclane und der daraus mit einem Palladiumkomplex darstellbaren Methylenbornadiene wurde untersucht und die Möglichkeiten ihrer gegenseitigen Umlagerung abgegrenzt. Die cyclische Doppelbindung im Dicyanmethylen-tricyclohepten läßt sich über die Diazomethanaddition und anschließende Photolyse cyclopropanieren. Die bei Methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptanen beobachtete Umlagerung findet auch beim Quadricyclanon, wenn auch mit verminderter Selektivität, statt ($E_a = 130 \text{ kJ/mol}$). Die Qualität des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-ons (Ausbeute ca. 40%, neben Bicyclo[3.2.0]heptadienon (10%), Benzol (3%) und Polymeren (47%)) als geschütztes Tropon mit aktiver Carbonylgruppe wird durch die Untersuchung seines Isomerisierungsverhaltens demonstriert. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. die Reaktion mit Grignard-Verbindungen liefern verschiedene 3-substituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenole, welche zusammen mit dem Keton in supersaurem Medium ($\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$) zur Untersuchung des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kations herangezogen wurden. Nur das Hydroxyderivat des Kations ist zur direkten NMR-spektroskopischen Beobachtung hinreichend stabil und zeigt mit entsprechenden NMR-chemischen Verschiebungen eine Wechselwirkung des Bicyclobutans mit dem Allylkation an. Die Cyclopropanierung des Tricycloheptenons führt zum Tetracyclo-[5.1.0.0^{2,7}.0^{4,6}]octan-6-on, welches zu Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]-

oct-7-en-5-on und 2,3-Homotropon isomerisiert. Versuche Octavalen und Octabisvalen durch C-H-Insertion des nach verschiedenen Methoden aus dem Cyclopropanierungsprodukt erzeugten Carbens darzustellen, blieben bislang erfolglos. Die Methylenetracycloheptan-Methylenetracyclohepten-Umlagerung läßt sich nicht allgemein auf Methylenquadricyclan übertragen. Der unsubstituierte Kohlenwasserstoff liefert bei 200 °C Methylenbornadien, Biquadricyclanylidin jedoch nur Polymere. Letzteres bildet mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Dicyanacetylen Mono- sowie *syn*- und *anti*-Bisaddukte, von denen nur das *anti*-Bis-Tetraester besonderes Photolyseverhalten zeigt. Zur Betrachtung der homokonjugativen Wechselwirkung in Methylenbornadienen werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ihrer 8,8-Dicyan-, 8-Ester-8-cyan-, 8-Cyclopentadienyliden- und 8-Formyl-Derivate analysiert. Der Vergleich von verschiedenen gesättigten Systemen und analog substituierten Methylenquadricyclanen liefert klare Hinweise für eine Wechselwirkung der endo- und exocyclischen Doppelbindungen.

Der II. Teil beinhaltet Synthese und Reaktionen des "vinylogen Sesquifulvalens".

Analog der Modellreaktion: Tricycloheptenon $\rightarrow$ Cyclopentadienylidenhepten $\rightarrow$ Sesquifulvalen wurde 8-Formylmethylenetracyclohepten (*E/Z*) - darstellbar durch "Vinylogisieren" von Tricycloheptenon mit Ethylidencyclohexylamin (Addition, Dehydratisierung, Hydrolyse), sowie durch Thermolyse von 8-Formylmethylenquadricyclan - mit Cyclopentadien zum Fulven (*E/Z*) kondensiert, welches photochemisch oder unter Silberionen-Katalyse glatt zum "vinylogen Sesquifulvalen" isomerisiert. Dieses polymerisiert bei Belichtung und liefert bei der Thermolyse in Benzol quantitativ ($E_a = 101 \text{ kJ/mol}$) 1,8-Dihydrocyclohept(g)inden. Ein Primärcyclisierungsprodukt läßt sich direkt nicht nachweisen. Bei der Thermolyse in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (300-500 Äquivalente) erhält man zwei Produkte: Das [4+2]-Addukt an das Primärcyclisierungsprodukt und das Bis-Addukt ([8+2] und [4+2]) an das vinyloge Sesquifulvalen. Die Stereochemie

des Primärcyclisierungsprodukts und mithin der aus sterischen Gründen wahrscheinliche, bei Beteiligung von vierzehn π -Elektronen jedoch thermisch "symmetrieverbotene" konrotatorische Verlauf des elektrocyclischen Prozesses wird durch Vicinalkopplung $J_{10,11} = 10.0$ Hz im [4+2]-Addukt (10,11-*trans*) und durch $J_{2,3} = 12.0$ Hz in dessen *N*-Phenyltriazolindion-Addukten bewiesen. Das aus 1,8-Dihydrocyclohept(*g*)inden mit Triphenylmethylfluoroborat erzeugte, instabile Tropyliumsalz ergibt mit Diazabicyclononen eine tiefblaue, nur in verdünnter Lösung unterhalb -60 °C stabile, nicht identifizierte Verbindung (unsubstituiertes Phenazulen ?).

Der III. Teil der Arbeit umfasst Synthese und Reaktionen der Oxa-/Azanorbornadiene und Oxa-/Azaquadricyclane. Oxanorbornadien ist durch *Corey-Winter*-Abbau der *exo/endo*-3,5,10-Trioxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-thione einfach und in großen Mengen darstellbar. Mit hoher Selektivität läßt es sich photochemisch zum Oxaquadricyclan isomerisieren. Mehrere Alternativrouten zum C-unsubstituierten *N*-Tosyl-Azanorbornadien werden untersucht, wobei allein der Abbau der Azanorbornantetracarbonsäure zum Erfolg führt. Die Photolyse liefert einheitlich *N*-Tosyl-Azaquadricyclan. Die Enttosylierung gelingt beim Bicyclus mit Natrium-Naphthalin; die freie Base ist nicht isolierbar, jedoch durch Folgereaktionen identifiziert. Die Heteronorbornadiene spalten bei thermischer Belastung Acetylen ab und gehen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester die [2+2+2]-Addition ein. Mit Persäure erhält man Mono- und Bisepoxide. Die Heteroquadricyclane sind thermisch labil und isomerisieren einheitlich zu den Heterotropylienen (E_a (Oxa) = 136 kJ/mol; E_a (*N*-Tos-aza) = 114 kJ/mol). Der Mechanismus der "[3 σ →3 π]-Isomerisierung wird diskutiert. Zwischenprodukte lassen sich im Temperaturbereich der Thermolyse mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester abfangen. Oxaquadricyclan liefert unter Silberionen- und Säurekatalyse ausschließlich Formylcyclopentadien, beim *N*-Tosyl-azaquadricyclan ist die Reaktion uneinheitlich. Die Heterotetracyclen lassen sich palladiumkatalysiert zu den Hete-

ronorbornadienen isomerisieren. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung zweier Benzolimin-1*H*-Azepin-Gleichgewichtssysteme wird beschrieben. Beim 3,6-Dichlor-*N*-Tosylazepin 2,5-Dichlor-*N*-Tosylbenzolimin-System läßt sich eine Gleichgewichtsverteilung von 99:1 abschätzen, das Benzolimin entzieht sich jedoch auch bei tiefer Temperatur einem direkten Nachweis. Bei Einführung zusätzlicher Estergruppen in 4,5- bzw. 3,4-Stellung steigt der Gleichgewichtsanteil des Benzolimins auf ca. 10% an, und unterhalb -30 °C sind neben dem Azepin im NMR-Spektrum die Signale des Benzolimins sichtbar. Über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten sowie der Linienformanalyse im ^1H -NMR-Spektrum kann man thermodynamische und kinetische Parameter abschätzen ($\Delta H^\circ = -5-0 \text{ kJ/mol}$; $E_a = 45-58 \text{ kJ/mol}$).

Lebenslauf

4. November 1947 Horst Bingmann, vormals Babsch, geboren als Sohn des kaufmännischen Angestellten Josef F. Babsch und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Neubauer in Ludwigsburg/Bad.-Württ.
- 1954 - 1959 Besuch der Volksschule in Tamm/Krs. Ludwigsburg
- 1959 - 1965 Besuch der Mittelschule Bietigheim/Württ.
- 1965 - 1967 Praktikantenzeit in der Papierfabrik Gemmrigheim/Bad.-Württ.
- 1967 - 1970 Ingenieurstudium an der Staatlichen Chemieschule-Ingenieurschule-Darmstadt
17. Februar 1970 Chemieingenieur (grad.) - Prüfung
- April 1970 Beginn des Studiums der Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i. Br.
- Juli 1971 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
- Juli 1973 -
Dezember 1973 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. Prinzbach
18. Dezember 1973 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- Januar 1974 -
Dezember 1978 Anfertigung der Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. H. Prinzbach. Während dieser Zeit war ich als wissenschaftliche Hilfskraft und ab Oktober 1977 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle bzw. als wissenschaftlicher Angestellter am Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg tätig.

